

Rec'd PCT/PTO 22 MAR 2005

528,633

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 4 月 15 日 (15.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/031465 A1

(51) 国際特許分類: D04H 1/42, H01M 4/96, 4/88

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012231

(22) 国際出願日: 2003 年 9 月 25 日 (25.09.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-285627 2002 年 9 月 30 日 (30.09.2002) JP  
特願2003-84642 2003 年 3 月 26 日 (26.03.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒103-8666 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 井上 幹夫 (INOUE, Mikio) [JP/JP]; 〒520-0842 滋賀県大津市園山 2 丁目 1 3 番 1 号 東レ北園寮 Shiga (JP). 千田 崇史

(CHIDA, Takashi) [JP/JP]; 〒520-0842 滋賀県大津市園山 2 丁目 1 5 番 1 号 東レ晴園寮 Shiga (JP). 岡田 賢也 (OKADA, Kenya) [JP/JP]; 〒520-0842 滋賀県大津市園山 2 丁目 1 3 番 1 号 東レ北園寮 Shiga (JP). 磯井 伸也 (ISOI, Shinya) [JP/JP]; 〒607-8088 京都府京都市山科区竹鼻地蔵寺南町 1 6 番 B-4 4 号 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 岩見 知典 (IWAMI, Tomonori); 〒520-8558 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社 知的財産部内 Shiga (JP).

(81) 指定国 (国内): CA, CN, JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FLAME-RESISTANT ACRYLIC FIBER NONWOVEN FABRIC, CARBON FIBER NONWOVEN FABRIC, AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: アクリル耐炎繊維不織布、炭素繊維不織布、および、それらの製造方法

(57) Abstract: A nonwoven fabric comprising a flame-retardant acrylic fiber, characterized in that it has a weight per square-meter of 70 to 190 g/m<sup>2</sup>, a thickness of 0.1 to 0.3 mm, a density of 0.35 to 0.8 g/cm<sup>3</sup>; and a nonwoven fabric comprising a carbon fiber, characterized in that it has a weight per square-meter of 50 to 150 g/m<sup>2</sup>, a thickness of 0.1 to 0.25 mm, a density of 0.3 to 0.7 g/m<sup>3</sup>, a surface roughness Ra of 30 μm or less, a tensile strength of 0.2 kgf/cm or more, and a maximum fracture radius being defined in the specification of 20 mm or less. Said carbon fiber nonwoven fabric is produced by subjecting the above flame-retardant acrylic fiber to a carbonization treatment and can be suitably used as a material for forming an electrode of a fuel cell.

(57) 要約:

アクリル耐炎繊維からなる不織布であって、目付が 70 乃至 190 g/m<sup>2</sup>、厚さが 0.1 乃至 0.3 mm、密度が 0.35 乃至 0.8 g/cm<sup>3</sup>であることを特徴とするアクリル耐炎繊維不織布。炭素繊維からなる不織布であって、目付が 50 乃至 150 g/m<sup>2</sup>、厚さが 0.1 乃至 0.25 mm、密度が 0.3 乃至 0.7 g/cm<sup>3</sup>、表面粗さ Ra が 30 μm 以下、引張強さが 0.2 kgf/cm 以上、最大破壊半径が 20 mm 以下であることを特徴とする炭素繊維不織布。該炭素繊維不織布は、前記アクリル耐炎繊維不織布を炭化処理することにより、製造され、燃料電池の電極形成材料として用いられる。

WO 2004/031465 A1

## 明 細 書

アクリル耐炎繊維不織布、炭素繊維不織布、および、それらの製造方法

5

## 技術分野

本発明は、アクリル耐炎繊維不織布、炭素繊維不織布、および、それらの製造方法に関する。更に、本発明は、本発明の炭素繊維不織布が電極の形成材として用いられている電極、電極拡散層、燃料電池用ユニット、および、燃料電池に関する。

10

本発明に係るアクリル耐炎繊維不織布は、その構造が緻密で、その厚さが薄いことを特徴とする。本発明に係る炭素繊維不織布も、その構造が緻密で、その厚さが薄いことを特徴とする。

本発明に係るアクリル耐炎繊維不織布は、本発明に係る炭素繊維不織布の製造に好ましく用いられる。本発明に係る炭素繊維不織布は、固体高分子型燃料電池の電極拡散層として好ましく用いられる。

15

## 背景技術

炭素繊維不織布を燃料電池の電極の形成材として用いることが試みられている。この試みは、JP 2002-194650 A、あるいは、WO 02/42534 A1に開示されている。これらの文献には、ポリアクリロニトリル（PAN）系耐炎繊維不織布を炭化処理して得られる炭素繊維不織布が開示されている。

20

これらの文献の実施例に開示されている炭素繊維不織布の密度は低い。これらの文献は、耐炎繊維不織布への樹脂含浸を行わないで、それを炭化処理して炭素繊維不織布を製造する場合と樹脂含浸を行

25

った後、それを炭化処理して炭素繊維不織布を製造する場合とを開示している。前者の場合、得られた炭素繊維不織布は、目付が高く、厚みが厚く、密度が低い。密度が低いため、表面粗さは大きく、曲げ弾性率は低い。このような炭素繊維不織布を燃料電池の電極拡散層に用いた場合、拡散層として十分に機能しない。すなわち、電解質膜の乾燥をもたらし、電池特性の低下をもたらす。更には、不織布のつぶれにより、セパレータに設けられているガス流路の狭窄をもたらす。後者の場合、炭素繊維不織布は、樹脂含浸が行われた耐炎繊維不織布が炭化処理され製造されるため、得られた炭素繊維不織布は、脆く、フレキシビリティが小さい。

湿式抄紙法で成形した炭素短繊維シートに樹脂を含浸し、次いで、炭化処理した炭素繊維シートが、JP 10-167855 Aに開示されている。この炭素繊維シートは、炭化した樹脂からなる炭素で炭素短繊維が結着された構造からなる多孔質炭素板である。この文献において、この多孔質炭素板は、燃料電池の電極材として用いられると説明されている。しかしながら、この多孔質炭素板は、フレキシビリティに欠け、連続した長尺の材料を得ることが難しい。

炭素繊維を炭素で結着してなるフレキシブルな多孔質炭素板として、Spectra Corp. より SpectraCarb2050L が発表されている。しかし、この炭素板の最大破壊半径は 25 mm であり、電極を形成する材料として用いるには、十分なフレキシビリティを有しているとは言えない。炭素板の厚さを減らすことで、最大破壊半径を小さくすることは可能だが、その場合、炭素板自体が脆いため、セパレータの流路を形成する溝の開放端部に接する部分での剪断や局所的な曲げによって壊れ易い。

多孔質炭素板の炭素繊維径を細くすることで、炭素板をフレキシ

ブルにする方法が、WO 01/56103 A1 に提案されている。  
しかし、繊維径が細いため、気体透過性や細孔径が低下し、固体高分子型燃料電池の電極として用いた場合、優れた電池特性を得ることが困難である。

- 5 乾式法で形成したアクリル耐炎繊維不織布を炭化して炭素繊維不織布を製造することが知られている。しかし、この炭素繊維不織布は、そのままでは、嵩高で電気抵抗が高く、表面粗さが大きいと云う問題を有する。この問題を解決するために、アクリル耐炎繊維不織布に樹脂を含浸して炭化する方法が、JP 2001-24047  
10 7 A に提案されている。しかし、それにより得られる炭素繊維不織布は、含浸された樹脂が炭化された多孔質炭素板であり、そのフレキシビリティは低い。

フレキシビリティを有し燃料電池の電極拡散層として良好な特性を有する材料として、有機物が付着された多数本の炭素繊維にて形成された多孔質導電性シートが、EP 1, 139, 471 A1 に  
15 開示されている。しかしながら、フッ素樹脂以外の有機物を電極拡散層に用いると、酸化劣化や親水性の経時増加の問題を起こす。有機物としてフッ素樹脂を用いた場合も、この文献に記載されている実施例に示される通り、細孔径、曲げ弾性率、気体透過性および密度の値は、燃料電池の電極拡散層として最適な特性を有しているとは云えない。この多孔質導電性シートは、曲げ弾性率が低いため、セパレータのガス流路を狭窄する場合がある。また、細孔径が大きく、気体透過性が高く、密度が低いため、電解質膜の乾燥を引き起こす場合があり、その場合、電池特性の低下を引き起こす。

- 25 本発明は、従来技術における上述した問題点に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、難燃性、耐熱性を損なうことな

く、薄くて緻密なアクリル耐炎繊維不織布を提供することにある。

また、その目的とするところは、薄くて緻密で、燃料電池の電極拡散層として最適な厚さ、密度、気体透過性、細孔径を有する炭素繊維不織布であり、かつ、曲げ弾性率が高く、圧縮による変形が小さ

6 く、表面粗さが小さく、フレキシビリティの大きな燃料電池の電極拡散層用に好適な炭素繊維不織布を提供することにある。

また、更に、その目的とするところは、ガスや水の拡散、輸送の観点から構造が最適化され、高い電池特性をもたらす炭素繊維不織布を提供することにある。

10 更に、その目的とするところは、薄くて緻密なアクリル耐炎繊維不織布や、薄くて緻密な炭素繊維不織布を、低コストで効率良く製造するために、アクリル耐炎繊維不織布や炭素繊維不織布をロールプレス等の連続プレスまたは連続的な平板プレスにより加圧するアクリル耐炎繊維不織布の製造方法や炭素繊維不織布の製造方法を提  
15 供することにある。

#### 発明の開示

上記目的を達成するための本発明は、次の通りである。

(1) アクリル耐炎繊維からなる不織布であって、目付が70  
20 乃至190 g/m<sup>2</sup>、厚さが0.1乃至0.3 mm、密度が0.35乃至0.8 g/cm<sup>3</sup>であることを特徴とするアクリル耐炎繊維不織布。

(2) 面圧0.15 MPa時と面圧1.0 MPa時の厚みの差である圧縮による厚み変化が0.15 mm以下であることを特徴とする前記(1)項に記載のアクリル耐炎繊維不織布。  
25

(3) アクリル耐炎繊維が不織布の厚み方向にも配向している

ことを特徴とする前記（１）あるいは（２）項に記載のアクリル耐炎繊維不織布。

（４） 実質的にアクリル耐炎繊維のみからなることを特徴とする前記（１）乃至（３）項のいずれかに記載のアクリル耐炎繊維不織布。

（５） 炭素繊維からなる不織布であって、目付が 50 乃至 150  $\text{g}/\text{m}^2$ 、厚さが 0.1 乃至 0.25  $\text{mm}$ 、密度が 0.3 乃至 0.7  $\text{g}/\text{cm}^3$ 、表面粗さ  $R_a$  が 30  $\mu\text{m}$  以下、引張強さが 0.2  $\text{kgf}/\text{cm}$  以上、最大破壊半径が 20  $\text{mm}$  以下であることを特徴とする炭素繊維不織布。

（６） 実質的に炭素繊維のみからなることを特徴とする前記（５）項に記載の炭素繊維不織布。

（７） 実質的に炭素繊維のみからなる不織布であって、目付が 50 乃至 150  $\text{g}/\text{m}^2$ 、厚さが 0.1 乃至 0.25  $\text{mm}$ 、密度が 0.3 乃至 0.7  $\text{g}/\text{cm}^3$ 、表面粗さ  $R_a$  が 30  $\mu\text{m}$  以下、細孔径分布のピーク径が 10 乃至 60  $\mu\text{m}$ 、引張強さが 0.2  $\text{kgf}/\text{cm}$  以上であることを特徴とする炭素繊維不織布。

（８） 面圧 0.15  $\text{MPa}$  と 1.0  $\text{MPa}$  時の厚みの差である圧縮による厚み変化が 0.15  $\text{mm}$  以下であることを特徴とする前記（５）乃至（７）項のいずれかに記載の炭素繊維不織布。

（９） 曲げ弾性率が 0.1  $\text{GPa}$  以上であることを特徴とする前記（５）乃至（８）項のいずれかに記載の炭素繊維不織布。

（１０） 不織布の厚さ方向に 14  $\text{cm}/\text{sec}$  の空気を透過させたときの差圧が 1 乃至 10  $\text{mmHg}$  であることを特徴とする前記（５）乃至（９）項のいずれかに記載の炭素繊維不織布。

（１１） 厚さ方向の電気抵抗が 15  $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  以下であるこ

とを特徴とする前記（５）乃至（１０）項のいずれかに記載の炭素繊維不織布。

（１２） 目付が $60$ 乃至 $110\text{ g/m}^2$ 、厚さが $0.13$ 乃至 $0.22\text{ mm}$ 、密度が $0.4$ 乃至 $0.7\text{ g/cm}^3$ 、最大破壊半径が $20\text{ mm}$ 以下、表面粗さ $R_a$ が $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下、面圧 $0.15\text{ MPa}$ と $1.0\text{ MPa}$ 時の厚み差である圧縮による厚み変化が $0.1\text{ mm}$ 以下、引張強さが $0.5\text{ kgf/cm}$ 以上、曲げ弾性率が $0.3\text{ GPa}$ 以上、細孔径分布のピーク径が $15$ 乃至 $50\text{ }\mu\text{m}$ 、厚さ方向の電気抵抗が $15\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下、不織布の厚さ方向に $14\text{ cm/sec}$ の空気を透過させた時の差圧が $2$ 乃至 $7\text{ mmHg}$ であることを特徴とする炭素繊維不織布。

（１３） カーボンブラックを表面および／または内部に含むことを特徴とする前記（５）および（８）乃至（１２）項のいずれかに記載の炭素繊維不織布。

（１４） 撥水性の物質を含むことを特徴とする前記（５）および（８）乃至（１３）項のいずれかに記載の炭素繊維不織布。

（１５） 炭素繊維と撥水性の物質からなる不織布であって、目付が $60$ 乃至 $180\text{ g/m}^2$ 、厚さが $0.1$ 乃至 $0.25\text{ mm}$ 、密度が $0.35$ 乃至 $0.9\text{ g/cm}^3$ 、表面粗さ $R_a$ が $25\text{ }\mu\text{m}$ 以下、最大破壊半径が $20\text{ mm}$ 以下、曲げ弾性率が $0.5\text{ GPa}$ 以上であることを特徴とする炭素繊維不織布。

（１６） 面圧 $0.15\text{ MPa}$ と $1.0\text{ MPa}$ 時の厚み差である圧縮による厚み変化が $0.15\text{ mm}$ 以下であることを特徴とする前記（１５）項に記載の炭素繊維不織布。

（１７） 引張強さが $0.7\text{ kgf/cm}$ 以上であることを特徴とする前記（１５）あるいは（１６）項に記載の炭素繊維不織布。

(18) 不織布の厚さ方向に  $14 \text{ cm/sec}$  の空気を透過させた時の差圧が  $2$  乃至  $12 \text{ mmAq}$  であることを特徴とする前記 (15) 乃至 (17) 項のいずれかに記載の炭素繊維不織布。

(19) 炭素繊維と撥水性の物質からなる不織布であって、目付が  $70$  乃至  $130 \text{ g/m}^2$ 、厚さが  $0.13$  乃至  $0.22 \text{ mm}$ 、密度が  $0.45$  乃至  $0.7 \text{ g/cm}^3$ 、表面粗さ  $R_a$  が  $15 \mu\text{m}$  以下、最大破壊半径が  $20 \text{ mm}$  以下、面圧  $0.15 \text{ MPa}$  と  $1.0 \text{ MPa}$  時の厚み差である圧縮による厚み変化が  $0.1 \text{ mm}$  以下、引張強さが  $1.0 \text{ kgf/cm}$  以上、曲げ弾性率が  $1.0 \text{ GPa}$  以上、不織布の厚さ方向に  $14 \text{ cm/sec}$  の空気を透過させたときの差圧が  $2$  乃至  $8 \text{ mmAq}$  であることを特徴とする炭素繊維不織布。

(20) 実質的に炭素繊維と撥水性の物質のみからなることを特徴とする前記 (15) 乃至 (19) 項のいずれかに記載の炭素繊維不織布。

(21) 炭素繊維と炭素微粒子と撥水性の物質からなる不織布であって、炭素微粒子が不織布の片面に偏在しており、目付が  $70$  乃至  $200 \text{ g/m}^2$ 、厚さが  $0.12$  乃至  $0.27 \text{ mm}$ 、表面粗さ  $R_a$  が  $15 \mu\text{m}$  以下、面圧  $0.15 \text{ MPa}$  と  $1.0 \text{ MPa}$  時の厚み差である圧縮による厚み変化が  $0.15 \text{ mm}$  以下、引張強さが  $0.7 \text{ kgf/cm}$  以上であることを特徴とする炭素繊維不織布。

(22) 炭素繊維が不織布の厚み方向にも配向していることを特徴とする前記 (5) 乃至 (21) 項のいずれかに記載の炭素繊維不織布。

(23) 前記 (5) 乃至 (22) 項のいずれかに記載の炭素繊維不織布を用いた電極。

(24) 前記 (5) 乃至 (22) 項のいずれかに記載の炭素繊維



維不織布を用いた電極拡散層。

(25) 前記(24)項に記載の電極拡散層と、触媒層と高分子電解質膜を層状に配置してなる燃料電池用ユニット。

5 (26) 前記(24)項に記載の電極拡散層、前記(25)項に記載の燃料電池用ユニットの少なくとも1つを有する燃料電池。

(27) 前記(1)乃至(4)項のいずれかに記載のアクリル耐炎繊維不織布の製造方法であって、アクリル耐炎繊維を用いて不織布を得た後、連続プレスによって140℃以上の温度、線圧5乃至200kgf/cmで厚さ方向に加圧する工程を含むことを特徴  
10 とするアクリル耐炎繊維不織布の製造方法。

(28) 前記(5)乃至(22)項のいずれかに記載の炭素繊維不織布の製造方法であって、アクリル耐炎繊維を用いて不織布を得た後、140℃以上の温度、線圧5乃至200kgf/cmで厚さ方向に加圧する工程とアクリル耐炎繊維不織布を炭化する工程を  
15 含むことを特徴とする炭素繊維不織布の製造方法。

(29) 前記(1)乃至(4)項のいずれかに記載のアクリル耐炎繊維不織布の製造方法であって、アクリル耐炎繊維を用いて不織布を得た後、連続的な方法で140乃至300℃、0.5乃至40MPaで30秒以上加圧する工程を含むことを特徴とするアクリ  
20 ル耐炎繊維不織布の製造方法。

(30) 前記(5)乃至(22)項のいずれかに記載の炭素繊維不織布の製造方法であって、アクリル耐炎繊維を用いて不織布を得た後、連続的な方法で140乃至300℃、0.5乃至40MPaで30秒以上加圧する工程とアクリル耐炎繊維不織布を炭化する  
25 工程を含むことを特徴とする炭素繊維不織布の製造方法。

(31) 前記(1)乃至(4)項のいずれかに記載のアクリル

耐炎繊維不織布の製造方法であって、アクリル耐炎繊維を用いて不織布を得た後、連続的な方法で140℃以上の温度、線圧5乃至200kgf/cmで厚さ方向に加圧する工程と連続的な方法で140乃至300℃、面圧0.05乃至40MPaで10秒以上加圧する工程を含むことを特徴とするアクリル耐炎繊維不織布の製造方法。

(32) 前記(5)乃至(22)項のいずれかに記載の炭素繊維不織布の製造方法であって、アクリル耐炎繊維を用いて不織布を得た後、連続的な方法で140℃以上の温度、線圧5乃至200kgf/cmで厚さ方向に加圧する工程と連続的な方法で140乃至300℃、面圧0.05乃至40MPaで10秒以上加圧する工程とアクリル耐炎繊維不織布を炭化する工程を含むことを特徴とする炭素繊維不織布の製造方法。

(33) 前記(29)あるいは(31)項に記載のアクリル耐炎繊維不織布の製造方法であって、連続的な方法での面圧による加圧が、間欠的な材料搬送と平板プレスを組み合わせた方法によってなされることを特徴とするアクリル耐炎繊維不織布の製造方法。

(34) 前記(30)あるいは(32)項に記載の炭素繊維不織布の製造方法であって、連続的な方法での面圧による加圧が、間欠的な材料搬送と平板プレスを組み合わせた方法によってなされることを特徴とする炭素繊維不織布の製造方法。

本発明において、アクリル耐炎繊維不織布の緻密さは、具体的には、上記(1)項に記載の特性値をもって、従来のアクリル耐炎繊維不織布と比較される。

本発明において、炭素繊維不織布の緻密さは、具体的には、上記(5)項に記載の特性値をもって、従来の炭素繊維不織布と比較される。

不織布に関する各特性値の定義、および／または、測定方法は、次の通りである。

不織布の重さは、J I S - L 0 1 0 5 に記載の標準状態に準じて測定される。

- 6 不織布の目付は、不織布の重さと面積とが測定され、重さを面積で割って算出される。測定回数（ $n$  数）は 1 である。

- 不織布の厚さは、平滑な台上に不織布を置き、直径 5 mm のマイクロメーター圧子を上から下ろして、面圧 0.15 MPa での厚さを測定することにより求められる。 $n$  数は 5 である。厚さは、各測定値の合計を測定回数で除して求められる平均値である。以下、測定回数が 2 以上（ $n$  数が 2 以上）の測定において、各測定値の合計を測定回数で除して求められる平均値を、単に、各測定値の平均値と云う。
- 10

- 不織布の密度は、不織布の目付と不織布の厚さから計算によって求められる。
- 15

不織布の圧縮による厚み変化は、面圧 0.15 MPa と 1.0 MPa 時の厚みの差とする。 $n$  数は 5 である。圧縮による厚み変化は、各測定値の平均値である。

- 不織布の表面粗さ  $R_a$  は、J I S - B 0 6 0 1 に示す方法に基づいて測定される。測定は、縦横各 1 回行う。表面粗さ  $R_a$  は、各測定値の平均値である。
- 20

- 不織布の引張強さは、幅 1.5 cm、スパン長 30 mm の試料片を用い、引張速度 2 乃至 4 mm/分 で測定される。引張強さは、測定された最大荷重を試料片の幅で割って算出する。 $n$  数は 2 である。
- 25
- 引張強さは、各測定値の平均値である。

不織布の最大破壊半径は、不織布を円柱に半周以上巻き付けたと

きに不織布が壊れる最大の半径とする。壊れるとは、不織布に発生した亀裂や割れ、折れ等の回復できない破壊が肉眼で観察されることを云う。

不織布の最大破壊半径は、次の手法で測定する。半径 5、10、  
5 15、20、25、30 mm の円柱を用意し、幅 20 mm、長さ 100 mm にカットした不織布を、円柱の周方向に半周以上巻き付ける。不織布に亀裂や割れ、折れ等の回復できない破壊が肉眼で観察される最大の半径を最大破壊半径とする。縦横の少なくとも一方が上記範囲を満たすことが好ましく、連続の長尺基材の場合、少なくとも長手方向が上記範囲を満たすことが好ましい。n 数は 2 である。  
10 最大破壊半径は、各測定値の平均値である。

不織布細孔径は、水銀圧入法による細孔径分布のピーク径とする。ピークが複数ある場合、最も高いピークの径とする。n 数は 1 である。

15 不織布の曲げ弾性率の測定は、J I S - K 7 0 7 4 に準じて行う。ただし、支点間距離 15 mm、圧子先端半径 3 mm、支点半径 3 mm、試験片幅 10 乃至 15 mm、試験片長さ 20 mm 以上、試験速度 1 mm/分とする。試験片厚さは、サンプル厚さそのままとし、特に調整しない。n 数は 2 である。曲げ弾性率は、各測定値の平均  
20 値である。

不織布の厚さ方向に 14 cm/sec の空気を透過させたときの差圧は、不織布の厚さ方向に  $14 \text{ cm}^3 / (\text{cm}^2 \cdot \text{sec}) = 14 \text{ cm/sec}$  の空気を透過させたときの、不織布を挟んで空気の上流側と下流側の圧力差を測定することにより求められる。n 数は 1  
25 である。

不織布の厚さ方向の電気抵抗の測定は、次の通り。金メッキした

ステンレスブロックに電流用と電圧用の端子を設けたものを2個用意する。金メッキステンレスブロック2個の間に、 $20\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ に切った不織布（サンプル）を挟み、サンプルに $1\text{ MPa}$ の圧力がかかるよう加圧する。このとき電圧用端子はサンプルを挟んだ  
5 面の近くに、電流用端子はサンプルを挟んだ面の反対側の面の近くに来るようにする。電流用端子間に $1\text{ A}$ の電流を流し、電圧用端子間で電圧 $V\text{ (V)}$ を測定して、次式(1)により抵抗値を算出する。  
 $n$ 数は1である。

$$\text{電気抵抗 (m}\Omega \cdot \text{cm}^2) = V \times 2 \times 2.5 \times 1,000 \quad (1)$$

10

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明のアクリル耐炎繊維不織布について、更に詳細に説明する。

15    アクリル耐炎繊維は、アクリル繊維を、空気中で、 $200$ 乃至 $300^\circ\text{C}$ に加熱することによって得られる。アクリル耐炎繊維は、市販されている。例として、東邦テナックス株式会社のパイロメックス（登録商標）や旭化成株式会社のラストン（登録商標）がある。アクリル耐炎繊維は、耐炎性、耐熱性、耐薬品性が高く、空気中では燃えたり、熔融したりしない。

20    アクリル耐炎繊維を用いて不織布を製造することも知られている。アクリル耐炎繊維の短繊維を、カーディングして不織布を製造する乾式法、あるいは、アクリル耐炎繊維の短繊維を、水中に分散させ、これを抄紙して不織布を製造する湿式法がある。

25    湿式法の場合、不織布の強度を高くするために、不織布を水流交絡処理、あるいは、ニードルパンチ処理し、繊維の絡合形成することが行なわれることがある。また、同様の目的で、繊維間を接着す

るバインダーの添加処理が不織布に対し行われることがある。

乾式法の場合も、同様に、水流交絡やニードルパンチによる繊維の交絡処理、あるいは、繊維間を接着するバインダーの添加が行われる。

- 5 乾式法は、湿式法に比べて、得られる不織布の引張強さを高くし易いため、好ましい。

10 アクリル耐炎繊維不織布を得る別の方法として、アクリル繊維からなるアクリル繊維不織布を耐炎化処理して、アクリル耐炎繊維不織布を製造する方法がある。耐炎化の効率の観点から、上述のアクリル耐炎繊維を不織布化する方法が好ましい。

15 アクリル耐炎繊維不織布は、接着を目的とした樹脂、例えば、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、フェノール樹脂等を含むことがある。断熱用途に用いるためには、これら樹脂分の含有率は、10重量%以下が好ましく、5重量%以下がより好ましく、2重量%以下が更に好ましい。接着を目的とした樹脂の含有率は、0重量%、すなわち、樹脂が含有されていないことが、最も好ましい。樹脂が多いと不織布の耐熱性が低下する。

20 薄くて緻密で強度の高い不織布にするために、アクリル耐炎繊維とアクリル繊維とが混合した不織布が用いられる。この不織布が断熱用途に用いられる場合は、アクリル繊維の含有率は、10重量%以下が好ましく、5重量%以下がより好ましく、2重量%以下が更に好ましい。アクリル繊維が多いと不織布の耐熱性が低下する。

25 アクリル耐炎繊維不織布の目付は、70乃至190 g/m<sup>2</sup>、好ましくは100乃至160 g/m<sup>2</sup>、更に好ましくは120乃至140 g/m<sup>2</sup>である。目付が低い場合、不織布の引張強さを高くすることが難しい。目付が高い場合、厚みの小さい不織布（薄い不織

布)を得ることが難しい。

アクリル耐炎繊維不織布の厚さは、0.1乃至0.3mm、好ましくは0.15乃至0.25mmである。

5     アクリル耐炎繊維不織布の厚さが厚すぎると、本発明の目的である薄くて緻密な不織布にならず、保管、使用の際に嵩張ってしまう。薄すぎると、防災機能、断熱機能が不十分になる。

10     アクリル耐炎繊維不織布の密度は、0.35乃至0.8g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.45乃至0.7g/cm<sup>3</sup>、更に好ましくは0.5乃至0.65g/cm<sup>3</sup>である。密度が低すぎる場合、不織布が嵩高過ぎるため、本発明の目的である薄くて緻密な不織布にならない。

15     アクリル耐炎繊維不織布の圧縮による厚み変化は、0.15mm以下であることが好ましく、より好ましくは0.11mm以下、更に好ましくは0.09mm以下である。厚み変化が大きい場合、不織布の緻密化が十分行われているとはいえない。

20     アクリル耐炎繊維が不織布の厚み方向にも配向していることで、不織布の引張強さを高くすることが可能になる。耐炎繊維を厚み方向にも配向させる方法としては、水流交絡やニードルパンチによる方法等がある。糸切れによる耐炎繊維粉の発生や強度低下が起こり  
20     難しい水流交絡による方法が好ましい。

25     実質的にアクリル耐炎繊維のみからなるとは、不織布が実質的にアクリル耐炎繊維のみからなり、接着を目的とした樹脂、例えば、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、フェノール樹脂を実質的に含まないことを意味している。不織布中には、不織布化のための油剤や、分散剤等が含まれることもある。不織布中のアクリル耐炎繊維以外の成分の含有率は、5重量%以下が好まし

く、2重量%以下が更に好ましい。すなわち、不織布中のアクリル耐炎繊維の比率は、好ましくは95重量%以上、より好ましくは98重量%以上、更に好ましくは99%重量以上である。アクリル耐炎繊維以外の成分が多いと不織布の耐熱性が低下する可能性がある。

- 5 上記比率は、アクリル耐炎繊維や樹脂の吸湿等による水分を除外して算出する。

次に、本発明の炭素繊維不織布について更に詳細に説明する。

- 炭素繊維とは、繊維状の炭素を意味し、繊維の壊れ難さの点から、原料が、アクリル繊維、ピッチ系繊維、レーヨン繊維、フェノール  
10 繊維であるものが好ましく、アクリル繊維、レーヨン繊維、フェノール繊維であるものがより好ましく、アクリル繊維が特に好ましい。

- 炭素繊維からなる不織布は、前記したアクリル耐炎繊維不織布を炭化することや、炭素繊維を不織布化することによって得られる。炭素繊維を乾式法で不織布化することは難しく、湿式法で不織布化  
15 した場合にも、炭素繊維を絡合させるのは難しく、炭素繊維を接着するバインダーが必要となる。従って、アクリル耐炎繊維不織布の炭化により得られる炭素繊維不織布が好ましい。

- アクリル耐炎繊維不織布の炭化温度は、好ましくは1,000乃至2,500℃、より好ましくは1,500乃至2,200℃、更に好ましくは1,700乃至2,000℃である。1,000℃未  
20 満では電気抵抗が高く、電池内での酸化劣化が起こり易い。25,00℃を超えると、炭化炉ヒーターや断熱材の消耗やエネルギー消費が多くなる。炭化は、窒素やアルゴン等の不活性雰囲気や真空中で行われる。

- 25 アクリル耐炎繊維不織布に、フェノール樹脂やポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース等の樹脂を少量含ませることも



ある。しかし、この場合、樹脂の炭化物が炭素繊維間を結着することにより、炭化後の不織布が脆くて巻けなくなり、また、欠け易くなると云う問題がある。また、樹脂の炭化物が少量であるため、圧縮により壊れて、圧力を解除しても厚さが回復しないと云う問題がある。従って、炭化後の樹脂の重量残留率の多少に関わらず、いかなる樹脂も含まないことが好ましく、含有している場合でも、含有率は、好ましくは1重量%以下、より好ましくは0.1重量%以下、更に好ましくは0.05重量%以下である。

炭素繊維不織布の目付は、50乃至150 g/m<sup>2</sup>、好ましくは60乃至110 g/m<sup>2</sup>、更に好ましくは70乃至95 g/m<sup>2</sup>である。目付が高いと、厚さが厚くなり、燃料電池の電極拡散層に用いた場合に、電気抵抗が高くなると云う問題が生じる。また、電池サイズが大きくなると云う問題が生じる。目付が低いと、炭素繊維不織布の引張強さが低くなると云う問題が生じる。また、燃料電池の電極拡散層に用いた場合に、不織布面内方向の流体の拡散が不十分になると云う問題が生じる。

炭素繊維不織布の厚さは、0.1乃至0.25 mm、好ましくは0.13乃至0.22 mm、更に好ましくは0.15乃至0.20 mmである。厚さが厚いと、燃料電池の電極拡散層に用いた場合に、電気抵抗が高くなると云う問題が生じる。また、電池サイズが大きくなると云う問題が生じる。厚さが薄いと、炭素繊維不織布の強度が低くなると云う問題が生じる。また、燃料電池の電極拡散層に用いた場合に、不織布面内方向の流体の拡散が不十分になると云う問題が生じる。

炭素繊維不織布の密度は、0.3乃至0.7 g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.4乃至0.6 g/cm<sup>3</sup>、更に好ましくは0.5乃至0.

6 g / c m<sup>3</sup>である。密度が低いと、燃料電池の電極拡散層に用いた場合に、電気抵抗が低い、表面への触媒やカーボン層の塗布が難しくなる、圧縮によるつぶれが大きくなる、電池締め付け圧により経時的に薄くなり易く、締め付け圧低下、寸法変化の問題が生じる。

- 5 更に、細孔径が大きくなる、電解質膜の乾燥により電池特性が低下すると云う問題が発生する。密度が高い不織布は、燃料電池電極の拡散層として、拡散性が不十分で水詰まりが起こり易く、電池特性が低下すると云う問題を生じる。

炭素繊維不織布の表面粗さ R<sub>a</sub> は、30 μm 以下、好ましくは 20 μm 以下、より好ましくは 15 μm 以下、更に好ましくは 10 μm 以下である。表面粗さ R<sub>a</sub> が 3 μm 未満の不織布を得ようとする  
10 と、繊維径の低減や多量の樹脂の使用や炭素粒子含浸が必要となる。しかし、得られる不織布は、電極基材としては、好ましいものではない。よって、表面粗さ R<sub>a</sub> は、3 μm 以上が好ましい。

- 15 表面粗さが粗いと、不織布の表面に触媒層やカーボン層の塗布を行う場合に、均一な塗布が難しく、隙間ができ易い、電解質膜の短絡を起こし易いと云う問題が生じる。少なくとも片面が上記範囲を満たすことが好ましく、両面が上記範囲を満たすことがより好ましい。両面の表面粗さが異なる場合、燃料電池において表面粗さの小さい側を電解質膜側に向けて使用することが好ましい。  
20

炭素繊維不織布の引張強さは、0.2 kg f / c m 以上であることが好ましく、より好ましくは 0.5 kg f / c m 以上、更に好ましくは 0.7 kg f / c m 以上である。また、不織布の引張強さを大きくするには、通常、多量の樹脂含浸等特別な工程が必要となる  
25 が、不織布中に多量の樹脂が存在することは、好ましくない。従って、炭素繊維不織布の引張強さは、10 kg f / c m 以下が好まし

い。引張強さは、少なくとも1方向が上記値を満たしていれば良く、連続した長尺の不織布の場合、長手方向の引張強さが上記値を満たしていれば良い。引張強さが低いと、炭素繊維不織布に撥水处理や、カーボン層塗布等の高次加工を行う際の張力で、炭素繊維不織布が  
5 壊れてしまう。

炭素繊維不織布の最大破壊半径は、20 mm以下であることが好ましく、より好ましくは15 mm以下、更に好ましくは10 mm以下である。また、最大破壊半径は、0 mm以上が好ましい。最大破壊半径が0 mmとは、二つ折りにした状態を意味する。最大破壊半径  
10 径が大きいと、炭素繊維不織布を高次加工する際の曲げによって壊れ易くなる。実際にこのような小さい半径で巻くことがない場合にも、最大破壊半径が小さい方が、撥水处理やカーボン層塗布等の高次加工工程通過時や高次加工装置内で、不織布にかかる張力がなくなり、たるみが生じたときに、局部的に曲率が大きくなっても壊れ  
15 難い。

実質的に炭素繊維のみからなるとは、不織布が実質的に炭素繊維のみからなり、炭素繊維間を接着する樹脂、樹脂炭化物等を実質的に含まないことを意味する。具体的には、不織布中の炭素繊維の比率は、好ましくは99重量%以上、より好ましくは99.9重量%  
20 以上、更に好ましくは99.95重量%以上である。

炭素繊維と樹脂炭化物の重量は、炭化前の不織布中の炭素繊維前駆体繊維と樹脂の重量および炭素繊維前駆体繊維単独で炭化したときの重量減少、樹脂単独で炭化したときの重量減少から計算によって求める。

25 炭素繊維間が樹脂で接着されている場合、電気抵抗の増大や電極の寿命低下等の問題が生じる。また、炭素繊維間が樹脂炭化物で結

着されている場合、フレキシビリティが低下して、最大破壊半径が大きくなり、撥水处理やカーボン層塗布、電解質膜との接合等の高次加工工程で壊れ易くなる。

炭素繊維不織布の細孔径は、10乃至60  $\mu\text{m}$ が好ましく、15乃至50  $\mu\text{m}$ がより好ましく、20乃至40  $\mu\text{m}$ が更に好ましい。細孔径が小さすぎると、気体透過性が低く水詰まりも起こり易いため、電池電圧が低くなる。細孔径が大きすぎると、気体透過性も高く、電解質膜の乾燥により電池電圧が低くなる。

炭素繊維不織布の圧縮による厚み変化は、0.15 mm以下であることが好ましく、より好ましくは0.1 mm以下、更に好ましくは0.06 mm以下である。また、厚み変化は0 mmであることが好ましい。圧縮による厚み変化が大きいと、不織布表面へのカーボン層の塗布が難しくなる。更に、燃料電池の電極拡散層に用いた際に、セパレータのガス流路を埋めてしまう、燃料電池の厚みが一定になり難しく、燃料電池の締め付け圧が経時的に低下する等の問題を起こす。

炭素繊維不織布の圧縮による厚み変化は、上記不織布の圧縮による厚み変化の定義の通りであるが、そこに云う面圧1.0 MPaは、燃料電池スタックの締め付け圧に相当する。

面圧0.15 MPa時の厚み  $t(0.15)$  と1.0 MPa時の厚み  $t(1.0)$  との値に基づき次式(II)で算出される圧縮率は、40%以下が好ましく、30%以下がより好ましく、20%以下が更に好ましい。

$$\text{圧縮率 (\%)} = \{ t(0.15) - t(1.0) \} / t(0.15) \times 100$$

…… (II)

圧縮による厚み変化同様、圧縮率が大きいと、セパレータのガス

流路を埋めてしまう問題を起こす。また、燃料電池締め付け圧によって厚みが大きく変化するため、燃料電池の高さが一定になり難い、更に、燃料電池の締め付け圧が経時的に低下する等の問題を起こす。

炭素繊維不織布の曲げ弾性率は、0.1 GPa 以上が好ましく、  
5 0.3 GPa 以上がより好ましく、0.6 GPa 以上が更に好ましい。また、曲げ弾性率は、25 GPa 以下であることが好ましく、15 GPa 以下であることがより好ましく、10 GPa 以下であることがより好ましい。弾性率が高すぎると、巻くことが困難になり、曲げたときに壊れ易くなる。

- 10 炭素繊維不織布がこのような高い曲げ弾性率を持つことで、従来の不織布やカーボンペーパーにない、フレキシビリティと剛性の両立を果たすことができる。

- 曲げ弾性率が低いと、セパレータのガス流路に電極拡散層が出っ張って流路が狭窄し易い。撥水处理やカーボン層塗布等の高次加工  
15 の際にも、曲げ弾性率が高い方が、工程通過、塗布が容易である。ガス流路パターンによっては、曲げ弾性率は、少なくとも1方向、長尺の連続した基材の場合、長尺方向の弾性率が、上記値を満たすことが好ましく、縦横2方向ともに上記値を満たすことが、更に好ましい。1方向の弾性率のみが高い場合、高次加工性が良く、更に、  
20 セパレータのガス流路を弾性率の高い方向と直交させることで、流路狭窄を改善する効果は一層大きくなる。2方向の弾性率が高い場合は、高次加工性が良いのはもとより、セパレータのガス流路パターンによらず流路狭窄を改善できる。曲げ弾性率は、撥水处理等高次加工後の値が一層重要である。

- 25 炭素繊維不織布の厚さ方向に14 cm/secの空気を透過させたときの差圧は、1乃至10 mmAqであることが好ましく、より

好ましくは 2 乃至 7 mm A q、更に好ましくは 3.5 乃至 7 mm A q である。差圧が大き過ぎる場合、空気や水素および水の透過性が低く、水詰まりも起こり易いため、電池電圧が低くなる。差圧が小さ過ぎる場合、水分が乾燥し易く、電解質膜が乾燥して、抵抗が高くなり、電池電圧が低くなる。

炭素繊維不織布の厚さ方向に 14 cm / sec の空気を透過させたときの差圧は、次式 (III) によって、透過性に換算できる。

$$\text{透過性 (ml / cm}^2 \text{ / hr / mm A q)} = \frac{50,400}{\text{差圧 (mm A q)}} \quad (\text{III})$$

炭素繊維不織布の厚さ方向の電気抵抗は、好ましくは 15 mΩ · cm<sup>2</sup> 以下、より好ましくは 10 mΩ · cm<sup>2</sup> 以下、更に好ましくは 8 mΩ · cm<sup>2</sup> 以下である。また、1 mΩ · cm<sup>2</sup> 未満の電気抵抗を得ようとする、高圧プレスや、高温焼成、炭素による結着等、特別な工程が必要となる。よって、電気抵抗は、1 mΩ · cm<sup>2</sup> 以上であることが好ましい。

電極拡散層の電気抵抗は、電池の電圧低下に直結する。例えば、20 mΩ · cm<sup>2</sup> の電極拡散層を燃料極および空気極に用いた電池を、1 A / cm<sup>2</sup> で発電した場合、10 mΩ · cm<sup>2</sup> の電極拡散層を用いた場合に比べ、20 mV の電圧低下になり、電池電圧が 0.5 V の場合、約 4 % の効率低下につながる。撥水処理を行った場合、抵抗値が増すことが多いので、効率低下は一層増す。

次の要件 (a) 乃至 (k) を満足する炭素繊維不織布が作成された。この炭素繊維不織布は、燃料電池の電極拡散層を形成する材料として、次の (i) 乃至 (iv) の点で優れていることが判明した。従来、要件 (a) 乃至 (k) を満足する炭素繊維不織布は、知られていなかった。

- (a) 目付が  $60$  乃至  $110 \text{ g/m}^2$ 、
- (b) 厚さが  $0.13$  乃至  $0.22 \text{ mm}$ 、
- (c) 密度が  $0.4$  乃至  $0.7 \text{ g/cm}^3$ 、
- (d) 最大破壊半径が  $20 \text{ mm}$  以下、
- 6 (e) 表面粗さ  $R_a$  が  $20 \mu\text{m}$  以下、
- (f) 面圧  $0.15 \text{ MPa}$  と  $1.0 \text{ MPa}$  時の厚み差である圧縮による厚み変化が  $0.1 \text{ mm}$  以下、
- (g) 引張強さが  $0.5 \text{ kgf/cm}$  以上、
- (h) 曲げ弾性率が  $0.1 \text{ GPa}$  以上、
- 10 (i) 細孔径分布のピーク径が  $15$  乃至  $50 \mu\text{m}$ 、
- (j) 厚さ方向の電気抵抗が  $15 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  以下、および、
- (k) 不織布の厚さ方向に  $14 \text{ cm/sec}$  の空気を透過させた時の差圧が  $2$  乃至  $7 \text{ mmAq}$ 。
- (i) 物質輸送、すなわち、ガス供給や水の排出（目付、厚さ、密度、細孔径、差圧）、
- 15 (ii) 導電性、すなわち、電気抵抗による電圧低下（電気抵抗）、
- (iii) 形態的安定性、すなわち、セパレータの流路狭窄の防止や不織布の経時的つぶれや電解質膜の短絡防止（表面粗さ、圧縮による厚み変化、曲げ弾性率）、および、
- 20 (iv) 高次加工性、すなわち、連続加工に耐え、加工速度を上げること（最大破壊半径、引張強さ、曲げ弾性率）。

この炭素繊維不織布は、次の要件 (a-1) 乃至 (k-1) を満足していることが好ましい。すなわち、(a-1) 目付が  $70$  乃至  $95 \text{ g/m}^2$ 、(b-1) 厚さが  $0.15$  乃至  $0.20 \text{ mm}$ 、(c-1) 密度が  $0.45$  乃至  $0.6 \text{ g/cm}^3$ 、(d-1) 最大破壊半径が  $20 \text{ mm}$  以下、(e-1) 表面粗さ  $R_a$  が  $15 \mu\text{m}$  以下、(f-1) 面

圧 0.15 MPa と 1.0 MPa 時の厚み差である圧縮による厚み変化が 0.05 mm 以下、(g-1) 引張強さが 0.7 kgf/cm 以上、(h-1) 曲げ弾性率が 0.3 GPa 以上、(i-1) 細孔径分布のピーク径が 20 乃至 40  $\mu$ m、(j-1) 厚さ方向の電気抵抗が 10 m $\Omega$ ·cm<sup>2</sup> 以下、および、(k-1) 不織布の厚さ方向に 14 cm/sec の空気を透過させた時の差圧が 2 乃至 7 mmAq。

炭素繊維不織布の導電性向上、表面粗さ低減、圧縮による厚み変化の低減、燃料電池電極拡散層としての水透過性制御の目的で、カーボンブラックを、不織布の表面および/または内部、すなわち、表面または内部、または、表面および内部に含むことが好ましい。特に、表面にカーボンブラックやフラーレン、カーボンナノチューブを層状に付着させることは、表面粗さ低減、電解質膜の乾燥防止の効果大であり、好ましい。

カーボンブラックの付着量は、3 乃至 25 g/m<sup>2</sup> が好ましい。

カーボンブラックの添加方法は、特に限定されないが、例えば、樹脂等を接着剤として用い、カーボンブラックを不織布に結着する方法が好ましく使用される。

本発明の炭素繊維不織布は、燃料電池に用いたときの水詰まりを防止する目的で、撥水性の物質を含むのは好ましい一態様である。

また、前記カーボンブラックの接着剤として、撥水性の物質を用いても良い。撥水性の物質は、水に対する接触角が 90° 以上の物質であり、例えば、含フッ素化合物や含珪素化合物等が好ましく使用され、撥水性、耐久性の点から、フッ素樹脂が好ましい。

次に、本発明に係る炭素繊維と撥水性の物質からなる炭素繊維不織布について説明する。

炭素繊維と撥水性の物質からなる炭素繊維不織布において、撥水



性の物質は、撥水性能、耐久性の点から、フッ素樹脂が好ましく、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）が特に好ましい。

撥水性物質の付着量は、3乃至30重量%が好ましく、6乃至25重量%が更に好ましい。撥水性の物質が少ない場合、水詰まりが  
5 起こり易くなる。多すぎる場合、電気抵抗が高くなる。

撥水性の物質を炭素繊維不織布に付着させる方法は、特に限定されない。均一に付着させるため、撥水性の物質を溶解または分散させた液体を炭素繊維不織布に含浸後、それを乾燥させる方法が好ましい。

10 フッ素樹脂を用いた場合、乾燥後、フッ素樹脂の融点乃至400℃の温度で、熱処理を行うことが好ましい。熱処理後、更に加熱加圧を行うことが好ましい。加熱加圧により、不織布を緻密に、かつ、表面を平滑にできる。加熱加圧の温度は、フッ素樹脂の場合、50  
15 乃至400℃、好ましくは100℃乃至融点である。PTFEやテトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合樹脂（PFA）、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合樹脂（FEP）等、フッ素樹脂の加圧圧力1.81MPaでの熱変形温度は、50℃前後にある場合が多く、50℃より低い温度の加熱加圧では効果が十分に得られない。

20 加熱加圧の圧力は、面圧での加圧の場合、0.1乃至10MPaが好ましく、0.5乃至5MPaがより好ましい。加熱加圧の圧力は、ロールプレス等による線圧での加圧の場合、0.1乃至500kgf/cmが好ましく、0.5乃至100kgf/cmがより好ましい。

25 線圧1kgf/cm以上の場合、圧力による不織布の破壊防止のために、ロール等の加圧体間に、プレス前の不織布の厚みの20乃

至 90% のクリアランスを設けることが好ましい。ロール等の加圧体の少なくとも一方を、ゴム等のエラストマー、紙、有機繊維等の弾性材料で構成することも不織布の破壊防止のために好ましい。

加熱加圧工程は、電解質膜や触媒層と電極拡散層である不織布との接着工程とを兼ねることや、不織布へのカーボン層塗布またはカーボン層塗布後の表面平滑化工程とを兼ねることも可能である。

炭素繊維と撥水性の物質からなる不織布の目付は、60乃至180 g/m<sup>2</sup>、好ましくは70乃至130 g/m<sup>2</sup>、更に好ましくは80乃至110 g/m<sup>2</sup>である。目付が高いと、厚さが厚くなり、燃料電池の電極拡散層に用いた場合に、電気抵抗が高い、電池サイズが大きくなる等の問題を生ずる。目付が低いと、炭素繊維不織布の引張強さが低くなることや、燃料電池の電極拡散層に用いた場合に、不織布面内方向の流体の拡散が不十分になる等の問題を生ずる。

炭素繊維と撥水性の物質からなる不織布の厚さは、0.1乃至0.25 mm、好ましくは0.13乃至0.22 mm、更に好ましくは0.15乃至0.20 mmである。厚さが厚いと、燃料電池の電極拡散層に用いた場合に、電気抵抗が高い、電池サイズが大きくなる等の問題を生ずる。厚さが薄いと、炭素繊維不織布の強度が低くなることや、燃料電池の電極拡散層に用いた場合に、薄すぎるため不織布面内方向拡散が不十分になる等の問題を生ずる。

炭素繊維と撥水性の物質からなる不織布の密度は、0.35乃至0.9 g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.45乃至0.7 g/cm<sup>3</sup>、更に好ましくは0.5乃至0.65 g/cm<sup>3</sup>である。密度が低いと、燃料電池の電極拡散層に用いた場合に、電気抵抗が低い、表面への触媒やカーボン層の塗布が難しくなる、圧縮によるつぶれが大きくなる、電池締め付け圧により経時的に薄くなり易く、締め付け圧低

下、寸法変化の問題を起こす。更に、細孔径が大きくなる、電解質膜の乾燥により電池特性が低下する等の問題が発生する。密度が高い不織布は、製造が難しく、コスト増につながる他、燃料電池電極拡散層として、拡散性が不十分で水詰まりが起こり易く、電池特性  
5 が低下する問題がある。

炭素繊維と撥水性の物質からなる不織布の細孔径は、10乃至60  $\mu\text{m}$ が好ましく、15乃至50  $\mu\text{m}$ がより好ましく、20乃至40  $\mu\text{m}$ が更に好ましい。細孔径が小さすぎると、気体透過性が低く、水詰まりも起こり易いため、電池電圧が低くなる。細孔径が大き  
10 ざると、気体透過性も高く、電解質膜の乾燥により電池電圧が低くなる。

炭素繊維と撥水性の物質からなる不織布の表面粗さ $R_a$ は、25  $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは15  $\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは10  $\mu\text{m}$ 以下である。また、表面粗さ $R_a$ は、3  $\mu\text{m}$ 以上が好ましい。表面粗  
15 が大きいと、不織布の表面に触媒層やカーボン層の塗布を行う場合に均一な塗布が難しく、隙間ができ易い、電解質膜の短絡を起こし易い等の問題が起こる。

不織布の表面粗さ $R_a$ は、少なくとも不織布の片面が上記範囲を満たすことが好ましく、両面が上記範囲を満たすことが更に好ま  
20 い。両面の表面粗さが異なる場合、燃料電池において表面粗さの小さい側を電解質膜側に向けて使用することが好ましい。

炭素繊維と撥水性の物質からなる不織布の最大破壊半径は、20 mm以下であることが好ましく、より好ましくは15 mm以下、更に好ましくは10 mm以下である。また、最大破壊半径は、0 mm  
25 以上であることが好ましい。最大破壊半径が0 mmとは、二つ折りにした状態を意味する。最大破壊半径が大きいと、炭素繊維不織布

を高次加工する際の曲げによって、炭素繊維不織布が壊れ易くなる。実際にこのような小さい半径で巻くことがない場合にも、最大破壊半径が小さい方が、撥水处理やカーボン層塗布等の高次加工工程通過時、また、高次加工装置内で不織布にかかる張力がなくなり、た  
5 るみが生じたときに、局部的に曲率が大きくなっても、壊れ難い。

炭素繊維と撥水性の物質からなる不織布の曲げ弾性率は、0.5 GPa 以上が好ましく、1 GPa 以上がより好ましく、1.5 GPa 以上が更に好ましい。また、曲げ弾性率は、25 GPa 以下であることが好ましく、15 GPa 以下であることがより好ましく、1  
10 0 GPa 以下であることがより好ましい。弾性率が高すぎると、巻くことが困難になり、曲げたときに壊れ易くなるためである。

撥水性の物質を含むことや撥水性の物質としてフッ素樹脂を用い加熱加圧を行うことで、曲げ弾性率を高くすることが可能である。曲げ弾性率が低いと、セパレータのガス流路に電極拡散層が出っ張  
15 って流路が狭窄し易いので、炭素繊維と撥水性の物質からなる不織布には、実質的に炭素繊維のみからなる不織布より高い弾性率が求められる。カーボン層塗布等の高次加工の際にも、曲げ弾性率が高い方が加工が容易である。

ガス流路パターンによっては、曲げ弾性率は、少なくとも1方向、  
20 長尺の連続した基材の場合、長尺方向の弾性率が上記値を満たすことが好ましく、縦横2方向ともに上記値を満たすことが更に好ましい。1方向の弾性率のみが高い場合、高次加工性が良く、更に、セパレータのガス流路を弾性率の高い方向と直交させることで流路狭窄を改善する効果は一層大きくなる。2方向の弾性率が高い場合は、  
25 高次加工性が良いのはもとより、セパレータのガス流路パターンによらず流路狭窄を改善できる。

炭素繊維と撥水性の物質からなる不織布の圧縮による厚み変化は、  
0.15 mm 以下であることが好ましく、より好ましくは 0.10  
mm 以下、更に好ましくは 0.06 mm 以下である。また、厚み変  
化は、0 mm であることが好ましい。圧縮による厚み変化が大きい  
と、不織布表面へのカーボン層の塗布が難しくなる。更に、燃料電  
池の電極拡散層に用いた際に、セパレータのガス流路を埋めてしま  
う、燃料電池の厚みが一定になり難く、燃料電池の締め付け圧が経  
時的に低下する等の問題を起こす。

炭素繊維と撥水性の物質からなる不織布の面圧 0.15 MPa 時  
の厚み  $t$  (0.15) と 1.0 MPa 時の厚み  $t$  (1.0) の値に基づき上記  
(II) 式で算出される圧縮率は、40% 以下が好ましく、30% 以  
下がより好ましく、20% 以下が更に好ましい。

圧縮による厚み変化同様、圧縮率も大きいと、セパレータのガス  
流路を埋めてしまう、また、燃料電池締め付け圧によって厚みが大  
きく変化するため、燃料電池の高さ一定になり難い、また、燃料電  
池の締め付け圧が経時的に低下する等の問題を起こす。

炭素繊維と撥水性の物質からなる不織布の引張強さは、0.7 kgf/cm 以上であることが好ましく、より好ましくは 1 kgf/cm 以上、更に好ましくは 1.2 kgf/cm 以上である。また、  
不織布の引張強さを 10 kgf/cm を超える値にするためには、  
撥水性の物質を増やす等特別な工程を必要とする。従って、不織布  
の引張強さは、10 kgf/cm 以下が好ましい。

引張強さは、少なくとも 1 方向が上記値を満たしていれば良く、  
連続した長尺の不織布の場合、長手方向の引張強さが上記値を満た  
していれば良い。引張強さが低いと、炭素繊維不織布にカーボン層  
塗布や触媒層や電解質膜との接合等の高次加工を行う際の張力で、

炭素繊維不織布が壊れてしまう。撥水处理やカーボン層塗布により目付が増加すること、カーボン層塗布装置でかかる力のため、炭素繊維と撥水性物質の物質からなる不織布には、炭素繊維のみからなる不織布より高い引張強さが求められる。

- 5 炭素繊維と撥水性の物質からなる不織布の厚さ方向に  $14 \text{ cm/sec}$  の空気を透過させたときの差圧は、2乃至  $12 \text{ mmHg}$  であることが好ましく、より好ましくは2乃至  $8 \text{ mmHg}$ 、更に好ましくは3乃至  $7 \text{ mmHg}$  である。差圧が大き過ぎる場合、空気や水素および水の透過性が低く、水詰まりも起こり易いため、電池電圧が
- 10 低くなる。差圧が小さ過ぎる場合、水分が乾燥し易く、膜が乾燥して、抵抗が高くなり電池電圧が低くなる。

- 炭素繊維と撥水性物質からなる不織布の厚さ方向の電気抵抗は、 $30 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  以下が好ましく、 $20 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  以下がより好ましい。 $2 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  未満の電気抵抗を達成するには、炭素による
- 15 結着、高圧でのプレス、高温での炭化等特別な工程を必要とする。従って、電気抵抗は、 $2 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  以上であることが好ましい。電気抵抗を低下させるためには、上述した加熱加圧を行うことが好ましい。

- 炭素繊維と撥水性の物質からなる不織布であって、(a)目付が
- 20 0乃至  $130 \text{ g/m}^2$ 、(b)厚さが  $0.13$  乃至  $0.22 \text{ mm}$ 、(c)密度が  $0.45$  乃至  $0.7 \text{ g/cm}^3$ 、(d)表面粗さ  $R_a$  が  $15 \mu\text{m}$  以下、(e)最大破壊半径が  $20 \text{ mm}$  以下、(f)面圧  $0.15 \text{ MPa}$  と  $1.0 \text{ MPa}$  時の厚み差である圧縮による厚み変化が  $0.1 \text{ mm}$  以下、(g)引張強さが  $1.0 \text{ kgf/cm}$  以上、(h)曲げ弾性率が  $1.0 \text{ GPa}$  以上、(i)不織布の厚さ方向に  $14 \text{ cm/sec}$  の空気を透過させたときの差圧が2乃至  $8 \text{ mmHg}$  であることを
- 25

特徴とする炭素繊維不織布は、燃料電池の電極拡散層用として、次の (i) 乃至 (iv) の点で優れている。

(i) 物質輸送すなわちガス供給や水の排出 (目付、厚さ、密度、細孔径、差圧)、(ii) 導電性すなわち電気抵抗による電圧低下 (電気抵抗)、(iii) 形態的安定性すなわちセパレータの流路狭窄の防止や不織布の経時的つぶれや電解質膜の短絡防止 (表面粗さ、圧縮による厚み変化、曲げ弾性率)、および、(iv) 高次加工性すなわち連続加工に耐え、加工速度を上げること (最大破壊半径、引張強さ、曲げ弾性率)。

10 この炭素繊維と撥水性の物質からなる不織布は、次の要件 (a-1) 乃至 (i-1) を満足することが好ましい。(a-1) 目付が 80 乃至 110 g/m<sup>2</sup>、(b-1) 厚さが 0.15 乃至 0.2 mm、(c-1) 密度が 0.5 乃至 0.65 g/cm<sup>3</sup>、(d-1) 表面粗さ R<sub>a</sub> が 15 μm 以下、(e-1) 最大破壊半径が 20 mm 以下、(f-1) 面圧 0.15 MPa と 1.0 MPa 時の厚み差である圧縮による厚み変化が 0.05 mm 以下、(g-1) 引張強さが 1.2 kgf/cm 以上、(h-1) 曲げ弾性率が 1.0 GPa 以上、および、(i-1) 不織布の厚さ方向に 14 cm/sec の空気を透過させたときの差圧が 3 乃至 7 mmAq である。

20 実質的に炭素繊維と撥水性の物質のみからなることは、不織布が実質的に炭素繊維と撥水性の物質のみからなり、炭素繊維間を接着する撥水性の物質以外の樹脂や樹脂炭化物等を実質的に含まないことを意味する。

25 撥水性の物質は、好ましくは、撥水性のフッ素樹脂である。具体的には、不織布中の炭素繊維と撥水性の物質を合わせた重量の全不織布重量に対する比率は、好ましくは 99 重量% 以上、より好まし

くは 99.9 重量%以上、更に好ましくは 99.95 重量%以上である。

撥水性の物質は水詰まりを防止する機能を果たすために加えられる。撥水性の物質でない樹脂は、電極内での機能を果たさない上、  
5 電気抵抗の増大や電極の寿命低下を引き起こす。また、炭素繊維間を樹脂炭化物で結着した場合、フレキシビリティが低下して最大破壊半径が大きくなり、カーボン層塗布や触媒層、電解質膜との接合等の高次加工工程で壊れ易くなる。

同様に、実質的に炭素繊維と炭素微粒子と撥水性の物質のみから  
10 なることも好ましい。炭素微粒子は、カーボンブラック、黒鉛粉末、フラーレン、カーボンナノチューブ等、1 nm 乃至 30  $\mu$ m、好ましくは 10 nm 乃至 1  $\mu$ m の粒子径を有する炭素粉末である。炭素繊維間を結着する炭素質粉末は、好ましくない。炭素質粉末は、撥水性の物質によって不織布に付着される。不織布中の炭素繊維と炭  
15 素質粉末と撥水性の物質を合わせた重量の、全不織布重量に対する比率は、好ましくは 95 重量%以上、より好ましくは 98 重量%以上、更に好ましくは 99 重量%以上である。

次に、炭素繊維と炭素微粒子と撥水性の物質からなる不織布であ  
って、炭素微粒子が不織布の片面に偏在している不織布について説  
20 明する。

炭素微粒子は、カーボンブラック、黒鉛粉末、フラーレン、カー  
ボンナノチューブ等、1 nm 乃至 30  $\mu$ m 程度の粒子系を有する炭  
素粉末である。カーボンブラック、フラーレン、カーボンナノチュ  
ープは、粒子径が小さいため、不織布の表面を平滑にし、電解質膜  
25 の乾燥防止効果を大きくすることができるので好ましい。

炭素質微粒子は、撥水性の物質またはイオン交換樹脂によって不



織布に付着される。水詰まり防止のためには、撥水性の物質で付着されることが好ましく、撥水性の物質としては、フッ素樹脂、特に P T F E が好ましい。撥水性の物質は、炭素微粒子付着のためだけでなく、不織布の水詰まり防止の効果も担うため、炭素微粒子のな  
5 い部分にも撥水性の物質が存在することが好ましい。

炭素微粒子が不織布の片面に偏在するとは、不織布の両面の炭素微粒子量が同じではないことを意味し、このような不織布は、例えば、炭素微粒子層を不織布の片面にのみ塗布することや、貼りつけることで得られる。このとき、炭素微粒子層の一部は不織布の内部  
10 にも入り込むが、入り込む深さは、不織布厚さの 1 0 0 % 未満であることが好ましく、7 0 % 以下がより好ましく、4 0 % 以下が更に好ましい。

不織布を電極拡散層に用いた場合に、セパレータと面する側の不織布表面近傍に多くの炭素微粒子があると、不織布のセパレータと  
15 面する側の拡散性が低下し、水詰まり、電池特性低下を起こす。不織布の片面に設けた炭素微粒子層は、3 乃至 2 5 g / m<sup>2</sup> が好ましく 5 乃至 2 0 g / m<sup>2</sup> が更に好ましい。炭素微粒子層が少ないと、表面平滑効果や電解質膜の乾燥防止効果が十分得られない。炭素微粒子層が多すぎると、電気抵抗が高くなったり、水詰まりが起こり  
20 易くなったりする。ここに示した目付は、炭素微粒子と炭素微粒子を接着させる撥水性の物質またはイオン交換樹脂を合わせた目付とする。

炭素繊維と炭素微粒子と撥水性の物質からなる不織布であって、炭素微粒子が不織布の片面に偏在している不織布は、目付が 7 0 乃至 2 0 0 g / m<sup>2</sup>、好ましくは 8 0 乃至 1 4 0 g / m<sup>2</sup> である。目付  
25 が高いと、不織布の厚さが厚くなり、燃料電池の電極拡散層に用い

た場合に、電気抵抗が高い、電池サイズが大きくなる等の問題を生ずる。目付が低いと、炭素繊維不織布の引張強さが低くなることや、燃料電池の電極拡散層に用いた場合に、不織布面内方向の流体の拡散が不十分になる等の問題を生ずる。

- 5 炭素繊維と炭素微粒子と撥水性の物質からなる不織布であって、炭素微粒子が不織布の片面に偏在している不織布は、厚さが0.12乃至0.27 mm、好ましくは0.15乃至0.23 mmである。厚さが厚いと、燃料電池の電極拡散層に用いた場合に、電気抵抗が高い、電池サイズが大きくなる等の問題を生ずる。厚さが薄いと、
- 10 炭素繊維不織布の強度が低くなることや、燃料電池の電極拡散層に用いた場合に、薄すぎるため不織布面内方向の流体の拡散が不十分になる等の問題を生ずる。

- 炭素繊維と炭素微粒子と撥水性の物質からなる不織布の厚さは、上記不織布の厚さの測定と同じ手法で測定されが、その測定において、炭素微粒子が少ない側をマイクロメーターの圧子に向けて試料
- 15 を台上に置く。

- 炭素繊維と炭素微粒子と撥水性の物質からなる不織布であって、炭素微粒子が不織布の片面に偏在している不織布は、表面粗さR<sub>a</sub>が15 μm以下、好ましくは10 μm以下である。表面粗さR<sub>a</sub>は、
- 20 2 μm以上が好ましい。表面粗さが大きいと、燃料電池において電解質膜の短絡を起こし易い等の問題が起こる。燃料電池内では、炭素微粒子が偏在している面が、触媒層、電解質膜側に向く状態で使用される。

- 炭素繊維と炭素微粒子と撥水性の物質からなる不織布の表面粗さR<sub>a</sub>は、上記不織布の表面粗さR<sub>a</sub>の測定と同じ手法で測定される
- 25 が、その測定において、炭素微粒子が多く存在する側の面の表面粗

さ R a が測定される。

炭素繊維と炭素微粒子と撥水性の物質からなる不織布であって、炭素微粒子が不織布の片面に偏在している不織布の、面圧 0.15 MPa と 1.0 MPa 時の厚み差である圧縮による厚み変化は、0.15 mm、好ましくは 0.1 mm 以下、更に好ましくは 0.05 mm 以下である。また、厚み変化は、0 mm であることが好ましい。圧縮による厚み変化が大きいと、燃料電池の電極拡散層に用いた際に、セパレータのガス流路を埋めてしまう、燃料電池の厚みが一定になり難く、燃料電池の締め付け圧が経時的に低下する等の問題を起す。

炭素繊維と炭素微粒子と撥水性の物質からなる不織布であって、炭素微粒子が不織布の片面に偏在している不織布は、引張強さが 0.7 kgf/cm 以上、好ましくは 1 kgf/cm 以上、更に好ましくは 1.2 kgf/cm 以上である。また、不織布の引張強さが 10 kgf/cm を越える不織布を製造するには、撥水性の樹脂を多く含む等、特別な工程を必要とする。従って、不織布の引張強さは、10 kgf/cm 以下が好ましい。

引張強さは、少なくとも不織布の 1 方向が上記値を満たしていれば良く、連続した長尺の不織布の場合、長手方向の引張強さが上記値を満たしていれば良い。引張強さが低いと、触媒層塗布や電解質膜との接合等の高次加工を行う際の張力で壊れてしまう。撥水処理やカーボン層塗布により目付が増加すること、触媒層塗布装置でかかる力のため、炭素繊維と撥水性物質からなる不織布には、炭素繊維のみからなる不織布の場合より、高い引張強さが要求される。

炭素繊維と炭素微粒子と撥水性の物質からなる不織布であって、炭素微粒子が不織布の片面に偏在している不織布の、最大破壊半径

は、20 mm以下であることが好ましい。また、最大破壊半径は、0 mm以上であることが好まし。最大破壊半径が大きいと、炭素繊維不織布を高次加工する際に作用する曲げによって壊れ易くなる。実際にこのような小さい半径で巻くことがない場合にも、最大破壊半径が小さい方が、触媒層塗布等の高次加工工程通過時や高次加工装置内で、不織布にかかる張力がなくなり、たるみが生じたときに、局部的に曲率が大きくなっても壊れ難い。

炭素繊維と炭素微粒子と撥水性の物質からなる不織布であって、炭素微粒子が不織布の片面に偏在している不織布の曲げ弾性率は、0.5 GPa以上が好ましく、1 GPa以上がより好ましく、1.5 GPa以上が更に好ましい。また、曲げ弾性率は、25 GPa以下であることが好ましく、15 GPa以下であることがより好ましく、10 GPa以下であることがより好ましい。弾性率が高すぎると、巻くことが困難になり、曲げたときに壊れ易くなるためである。

撥水性の物質を含むことや撥水性の物質としてフッ素樹脂を用い加熱加圧を行うことで、曲げ弾性率を高くすることが可能である。

曲げ弾性率が低いと、セパレータのガス流路に電極拡散層が出張って流路が狭窄され易いので、炭素繊維と撥水性の物質からなる不織布には、実質的に炭素繊維のみからなる不織布の場合より、高い弾性率が要求される。カーボン層塗布等の高次加工の際にも、曲げ弾性率が高い方が、加工が容易である。

ガス流路パターンによっては、曲げ弾性率は、少なくとも1方向、長尺の連続した基材の場合、長尺方向の弾性率が上記値を満たすことが好ましく、縦横2方向ともに上記値を満たすことが更に好ましい。1方向の弾性率のみが高い場合、高次加工性が良く、更に、セパレータのガス流路を弾性率の高い方向と直交させることで、流路

狭窄を改善する効果は一層大きくなる。2方向の弾性率が高い場合は、高次加工性が良いのはもとより、セパレータのガス流路パターンによらず、流路狭窄を改善できる。

炭素繊維と炭素微粒子と撥水性の物質からなる不織布の曲げ弾性率は、上記不織布の曲げ弾性率の測定と同じ手法で測定されが、その測定において、炭素微粒子が多く含まれる側を支点側に向ける。炭素繊維が不織布の厚み方向にも配向していることで繊維間の絡みが多くなり不織布の引張強さを高くすることが可能になる。炭素繊維を厚み方向にも配向させる方法としては、アクリル耐炎繊維が厚み方向にも配向したアクリル耐炎繊維不織布を炭化する方法が好ましい。

本発明の炭素繊維不織布は、(i)物質輸送性、すなわち、ガス供給や水の排出(目付、厚さ、密度、細孔径、差圧)、(ii)導電性、すなわち、電気抵抗による電圧低下(電気抵抗)、(iii)形態的安定性、すなわち、セパレータの流路狭窄の防止や不織布の経時的つぶれや電解質膜の短絡防止(表面粗さ、圧縮による厚み変化、曲げ弾性率)、および、(iv)高次加工性、すなわち、連続加工に耐え、加工速度を上げること(最大破壊半径、引張強さ、曲げ弾性率)において優れた特性を有する。それ故、本発明の炭素繊維不織布は、ガス拡散電極を初めとする電極形成材料として、好ましく用いられる。

本発明の炭素繊維不織布は、燃料電池用導電性シート、特に、固体高分子型燃料電池の電極拡散層として、好ましく用いられ、とりわけ、溝付きセパレータを有する燃料電池の電極拡散層として、好ましく用いられる。

燃料電池電極に酸素や燃料を供給する流路として溝付きセパレータが用いられる場合、圧縮によってつぶれ易い材料や曲げ弾性率の

低い電極拡散層は、電極拡散層に接するセパレータに設けられたガス流路である溝に出っ張ってガス流路が狭窄し、ガス流の圧力損失の増加をもたらし、流路内での水詰まりを起こす原因となり、電極へのガス供給不足を引き起こす。

- 5      本発明の厚さが薄く、圧縮によるつぶれが小さく、曲げ弾性率の高い炭素繊維不織布は、このような流路機能の阻害を効果的に防止する。その結果、燃料電池の溝付きセパレータの溝深さを浅くすることを可能とし、燃料電池の装置全体のコンパクト化を可能とする。

10      本発明の炭素繊維不織布は、電極拡散層と触媒層とが層状に配置されたユニット、あるいは、電極拡散層と触媒層と高分子電解質膜とが層状に配置されたユニットにおける電極拡散層を形成する材料として、好ましく使用される。このユニットの1または2以上により、燃料電池が形成される。

- 15      本発明の柔軟で圧縮によるつぶれの小さい炭素繊維不織布を用いた燃料電池は、振動や衝撃に強くコンパクトであり、移動体用の燃料電池として好適である。特に、コンパクト性の求められる移動体用、なかでも自動車や二輪車用として特に好適である。

20      本発明のアクリル耐炎繊維不織布または炭素繊維不織布の製造工程において、アクリル耐炎繊維を用いて不織布を得た後、連続プレスによって140℃以上の温度、線圧5乃至200kgf/cmで厚さ方向に加圧する工程を含むことは、アクリル耐炎繊維不織布または炭素繊維不織布の厚みを薄く、密度を高く、圧縮による厚み変化を小さく、表面を平滑にするために好ましい。

- 25      温度は、より好ましくは160乃至300℃、更に好ましくは170乃至230℃である。温度が低すぎる場合、加圧による不織布の圧縮効果が不十分で、特に140℃未満ではその効果が小さい。

温度が高すぎる場合、空気中ではアクリル耐炎繊維不織布の酸化が進行し、強度低下等の問題を起こす。更に高温のため設備維持や工程管理が難しくなる。

連続プレスとは、不織布を連続して送りながら加圧する方法で、

5    ロールプレスやベルトプレス等の方法がある。アクリル耐炎繊維不織布を140℃以上の温度で厚さ方向に加圧処理する場合の加圧は、ロールプレスのような線圧で行うのが好ましい。加圧工程に要する時間が短くて済むからである。その場合の圧力は、5乃至200 kgf/cmが好ましく、10乃至100 kgf/cmがより好ましく、

10    20乃至70 kgf/cmが更に好ましい。圧力が低いと、加圧による不織布の圧縮効果が不十分であり、圧力が高いと、不織布の強度低下や炭化時にしわの発生が起こる。

線圧による加圧を用いた連続プレスは、短時間に極めて高い圧力を不織布にかけることができる。加工速度、すなわち、不織布の移動速度は、0.2乃至30 m/分が好ましい。0.2 m/分未満では、プレス工程の効率が低すぎる。30 m/分を超える場合、不織布にかかる張力を一定に保つのが難しく、物性が安定し難くなる。

15    加圧時間を増すため、ロールプレスのロールの少なくとも1本を、ゴムロール等の弾性ロールにすることも好ましい。

20    本発明のアクリル耐炎繊維不織布または炭素繊維不織布の製造工程において、アクリル耐炎繊維を用いて不織布を得た後、得られた不織布を、温度140乃至300℃、圧力0.5乃至40 MPa、加圧時間30秒以上で、連続的な方法で加圧する工程を含むことは、アクリル耐炎繊維不織布または炭素繊維不織布の厚みを薄く、密度

25    を高く、圧縮による厚み変化を小さく、表面を平滑にするために好ましい。

アクリル耐炎繊維不織布の加圧を、連続的に面圧で行う方法（連続プレス）としては、平板式プレス装置と間欠的な不織布搬送装置とを用い、プレス装置に一定の長さ搬入されて移動を停止した不織布をプレス装置により加圧する工程と、プレス終了後、プレスを開放し、加圧処理された不織布をプレス装置から搬出すると同時に加圧処理される不織布をプレス装置に搬入する工程とを、交互に繰り返す方法や、移動するベルトで不織布をプレスするベルトプレスによる方法等がある。

この平板式プレスを用いる方法によれば、プレス面全体に亘る均一な加圧が可能のため、加圧処理した不織布の厚み精度を高くすることが可能となり、不織布の強度低下も起こり難い。一回の搬送長さを、平板プレス長さより小さくすることで、加圧の行われない時間帯を小さくすることができる。ベルトプレスを用いる方法は、不織布の移動方向に一定な面圧を加えることが難しく、実質的には線圧による加圧となる。

アクリル耐炎繊維不織布の厚さ方向への加圧を面圧で行う方法は、線圧による加圧に比べ比較的低い圧力で比較的長い時間加圧するため、熱セットにより加圧後の不織布を緻密にする効果が大きく、局部的な高圧による加圧後の不織布の強度低下が起こり難い。

加圧時の温度は、140乃至300℃、好ましくは160乃至250℃、更に好ましくは170乃至230℃である。温度が低すぎる場合、加圧による不織布の圧縮効果が不十分で、特に140℃未満ではその効果が小さい。温度が高すぎる場合、空気中ではアクリル耐炎繊維不織布の酸化が進行し、強度低下等の問題を起こす。更に、高温のため設備維持や工程管理が難しくなる。

圧力は、好ましくは1乃至25MPa、より好ましくは1.5乃至



- 至 8 MP a、更に好ましくは 2 乃至 4 MP a である。圧力が低いと、不織布の圧縮効果が不十分となる。圧力が高いと、炭素繊維不織布の気体透過性が低下して、燃料電池のガス拡散層として良好な特性を発揮できなくなる。また、プレス装置のプレス板面や必要に応じ
- 6 て用いられる離型紙に、不織布の一部が接着する問題や不織布を形成している繊維間の拘束が強くなる。その結果、加圧処理された不織布の炭化処理工程で、不織布にしわが発生し易くなる。更に、面積  $1 \text{ m}^2$  を圧力 25 MP a で加圧するためには、荷重 2,550 t o n もの極めて高荷重のプレス装置が必要になる。
- 10 加圧時間は、好ましくは 1.5 乃至 10 分、更に好ましくは 3.5 乃至 6 分である。面圧によるプレスでは、線圧によるプレスに比べて、長時間プレスすることで繊維を熱セットする。熱セットの効果により、線圧によるプレスに比べ、圧縮による厚み変化、表面粗さ、引張強さ、曲げ弾性率が大きく改善される。加圧時間が 30 秒
- 15 以下では、熱セットの効果が十分得られない。6 分を超える加圧を行っても、熱セットによる改善効果増は小さい。平板プレスと間欠的な材料搬送を組み合わせた方法等によって、何回かに分けて加圧を行う場合、累積した加圧時間が上記範囲にあれば良い。

- 本発明のアクリル耐炎繊維不織布または炭素繊維不織布の製造工
- 20 程において、アクリル耐炎繊維を用いて不織布を得た後、得られた不織布を、温度  $140^\circ\text{C}$  以上で、厚さ方向に線圧 5 乃至  $200 \text{ kg f/cm}$  で連続的に加圧する工程と、温度  $140$  乃至  $300^\circ\text{C}$  で、面圧  $0.05$  乃至  $40 \text{ MP a}$  で、加圧時間 10 秒以上で連続的に加圧する工程を含むことは、得られるアクリル耐炎繊維不織布または
- 25 得られたアクリル耐炎繊維不織布を用いて製造される炭素繊維不織布の厚みを薄く、密度を高く、圧縮による厚み変化を小さく、表面

を平滑にするために好ましい。

線圧による加圧と面圧による加圧とを併用することで、線圧によるプレスの場合に比べ、高い圧縮効果を得ることができる。更に、面圧による加圧の場合に比べ、面圧による加圧時間、圧力を低くすることができる。

加圧時の温度は、線圧、面圧いずれの加圧においても、好ましくは160乃至300℃、より好ましくは170乃至230℃である。温度が低すぎる場合、加圧による不織布の圧縮効果が不十分で、特に140℃未満ではその効果が小さい。温度が高すぎる場合、空气中ではアクリル耐炎繊維不織布の酸化が進行し、強度低下等の問題を起こす。更に、高温のため設備維持や工程管理が難しくなる。

線圧による加圧の圧力は、5乃至200kgf/cmが好ましく、10乃至100kgf/cmがより好ましく、20乃至70kgf/cmが更に好ましい。圧力が低いと、加圧による不織布の圧縮効果が不十分であり、圧力が高いと、不織布の強度低下が起こる。

面圧による加圧の圧力は、好ましくは0.1乃至8MPa、より好ましくは0.2乃至2MPaである。圧力が低過ぎると、不織布の圧縮効果が不十分である。圧力が高過ぎると、炭素繊維不織布の気体透過性が低下して燃料電池のガス拡散層として十分な特性が発揮できなくなる。更に、プレス装置も、圧力8MPaで面積1m<sup>2</sup>の不織布を加圧する場合、820tonと高荷重のものが要になる。

面圧による加圧時間は、好ましくは20秒乃至6分、より好ましくは30秒乃至4分、更に好ましくは1乃至3分である。線圧によるプレスで、不織布の特に厚い部分がつぶされているため、面圧によるプレスの場合より短時間で熱セットによる不織布の緻密化、

物性改善の効果が得られる。

5        アクリル耐炎繊維不織布へのプレスによる緻密化効果を大きくするためには、アクリル耐炎繊維の比重は、1.45以下が好ましく、1.43以下がより好ましい。耐炎化が進行しすぎて比重が高くなった場合、プレスによる繊維変形が起こり難く、加圧の効果が得られ難い。また、加圧時に糸切れが起こり易くなる。

10        このようにして得られたアクリル耐炎繊維不織布を炭化することで、薄くて緻密で、曲げ弾性率が高く、圧縮による変形が小さく、表面粗さが小さく、フレキシビリティの大きな、燃料電池のガス拡散層に好適な炭素繊維不織布を得ることができる。

#### 実施例

以下の実施例における燃料電池電圧は、次の方法を用いて測定した。

#### 燃料電池電圧の測定：

15        炭素繊維不織布をPTFE水性ディスパーションに浸漬後引き上げて乾燥して、不織布へのPTFEの付着量を20重量%とし、得られた不織布上に、カーボンブラックとPTFEとの混合物を塗布し、380℃で熱処理して、カーボン層付き不織布を作成した。

20        カーボンブラックとPTFEとの混合物におけるそれぞれの比率は、8：2、不織布への塗布量は、約2mg/cm<sup>2</sup>である。

一方、Nafion112 (E. I. du Pont de Nemours and Company製)の膜の両面に、触媒である白金担持カーボンとNafionとの混合物を付着させ、膜一触媒シートを用意した。

25        触媒である白金の担持量は、約0.5mg/cm<sup>2</sup>である。膜一触媒シートを、カーボン層を内側に向けた2枚のカーボン層付き不

織布で挟んで、温度  $130^{\circ}\text{C}$ 、圧力  $3\text{ MPa}$  で加熱加圧して一体化し、膜－電極接合体 (MEA) を得た。

このMEAを、溝付きセパレータに挟んで、常法により、電流密度  $1\text{ A/cm}^2$  における電圧を測定した。電池温度は  $70^{\circ}\text{C}$ 、水素ガス加湿温度は  $80^{\circ}\text{C}$ 、空気ガス加湿温度は  $60^{\circ}\text{C}$  で、ガス圧力は大気圧である。  $1\text{ A/cm}^2$  における水素利用率は  $70\%$ 、空気利用率は  $40\%$  である。測定された電圧が高いものが、優れていると判定した。

実施例 1 乃至 3 :

- 10 比重  $1.41\text{ g/cm}^3$  のアクリル耐炎繊維を、撚縮処理し、その後、繊維長  $51\text{ mm}$  にカットし、アクリル耐炎繊維の短繊維を得た。得られたアクリル耐炎繊維の短繊維をカード加工し、後述する目付が得られるようにカード加工で得られたシートの積層枚数を調節した後、水流交絡処理を行い、アクリル耐炎繊維不織布を得た。
- 15 得られたアクリル耐炎繊維不織布を、速度  $2\text{ m/分}$  で、ロールプレスに通し、温度  $200^{\circ}\text{C}$ 、線圧  $50\text{ kgf/cm}$  で、厚さ方向に加圧した。プレス後のアクリル耐炎繊維不織布の目付は、 $102\text{ g/m}^2$  (実施例 1)、 $127\text{ g/m}^2$  (実施例 2)、 $170\text{ g/m}^2$  (実施例 3) であった。表 1 に、製造工程におけるプレス条件、製造されたアクリル耐炎繊維不織布の特性値 (目付、厚さ、密度、圧縮による厚み変化) が示される。
- 20

比較例 1 :

- 実施例 1 と全く同様にして、目付  $60\text{ g/m}^2$  のアクリル耐炎繊維不織布を得た。表 1 に、製造工程におけるプレス条件、製造されたアクリル耐炎繊維不織布の特性値 (目付、厚さ、密度、圧縮による厚み変化) が示される。
- 25

比較例 2 および 6 :

比重  $1.41 \text{ g/cm}^3$  のアクリル耐炎繊維を、撚縮処理し、その後、繊維長  $51 \text{ mm}$  にカットし、アクリル耐炎繊維の短繊維を得た。得られたアクリル耐炎繊維の短繊維をカード加工し、その後、  
5 水流交絡処理を行い、アクリル耐炎繊維不織布を得た。表 1 に、製造工程におけるプレス条件、製造されたアクリル耐炎繊維不織布の特性値（目付、厚さ、密度、圧縮による厚み変化）が示される。

比較例 3 乃至 5 :

比較例 2 のアクリル耐炎繊維不織布を、速度  $2 \text{ m/分}$  で、ロール  
10 プレスに通し、温度  $60^\circ\text{C}$ （比較例 3）、 $100^\circ\text{C}$ （比較例 4）、 $125^\circ\text{C}$ （比較例 5）、線圧  $50 \text{ kgf/cm}$  で、厚さ方向に加圧した。表 1 に、製造工程におけるプレス条件、製造されたアクリル耐炎繊維不織布の特性値（目付、厚さ、密度、圧縮による厚み変化）が示される。

15 実施例 4 乃至 7 :

比較例 2 のアクリル耐炎繊維不織布を、速度  $2 \text{ m/分}$  で、ロール  
プレスに通し、温度および線圧を表 1 に示したように変更し、厚さ  
方向に加圧した。表 1 に、製造工程におけるプレス条件、製造され  
たアクリル耐炎繊維不織布の特性値（目付、厚さ、密度、圧縮によ  
20 る厚み変化）が示される。

実施例 8 および 9 :

比較例 6 のアクリル耐炎繊維不織布を、温度および面圧を表 1 に  
示したように変更し、厚さ方向に加圧した。表 1 に、製造工程にお  
けるプレス条件、製造されたアクリル耐炎繊維不織布の特性値（目  
25 付、厚さ、密度、圧縮による厚み変化）が示される。

実施例 10 乃至 16 :

実施例 1 乃至 7 のアクリル耐炎繊維不織布を、真空中で、最高温度 1, 950℃で炭化させて炭素繊維不織布を得た。表 2 に、製造された炭素繊維不織布の特性値（目付、厚さ、密度、最大破壊半径、表面粗さ  $R_a$ 、圧縮による厚み変化、引張強さ、空気透過時の差圧、電気抵抗、燃料電池電圧）が示される。

比較例 7 乃至 12 :

比較例 1 乃至 6 のアクリル耐炎繊維不織布を、真空中で、最高温度 1, 950℃で炭化させて炭素繊維不織布を得た。表 2 に、製造された炭素繊維不織布の特性値（目付、厚さ、密度、最大破壊半径、表面粗さ  $R_a$ 、圧縮による厚み変化、引張強さ、空気透過時の差圧、電気抵抗、燃料電池電圧）が示される。

比較例 13 および 14 :

比較例 6 のアクリル耐炎繊維不織布を、速度 2 m/分で、ロールプレスに通し、温度 200℃、線圧 18.5 kgf/cm（比較例 13）、400 kgf/cm（比較例 14）で、厚さ方向に加圧した。得られた不織布を、真空中で、最高温度 1, 950℃で炭化させて炭素繊維不織布を得た。表 2 に、製造された炭素繊維不織布の特性値（目付、厚さ、密度、最大破壊半径、表面粗さ  $R_a$ 、圧縮による厚み変化、引張強さ、空気透過時の差圧、電気抵抗、燃料電池電圧）が示される。

実施例 17 乃至 20 :

比較例 6 のアクリル耐炎繊維不織布を、速度 2 m/分で、ロールプレスに通し、温度 200℃、線圧 38 kgf/cm（実施例 17）、50 kgf/cm（実施例 18）、100 kgf/cm（実施例 19）、200 kgf/cm（実施例 20）で、厚さ方向に加圧した。得られた不織布を、真空中で、最高温度 1, 950℃で炭化させて炭素

繊維不織布を得た。表 2 に、製造された炭素繊維不織布の特性値（目付、厚さ、密度、最大破壊半径、表面粗さ  $R_a$ 、圧縮による厚み変化、引張強さ、空気透過時の差圧、電気抵抗、燃料電池電圧）が示される。

6 実施例 2 1 および 2 2 :

比重  $1.41 \text{ g/cm}^3$  のアクリル耐炎繊維を、撚縮処理し、その後、繊維長  $51 \text{ mm}$  にカットし、アクリル耐炎繊維の短繊維を得た。得られたアクリル耐炎繊維の短繊維をカード加工し、その後、水流交絡処理を行い、アクリル耐炎繊維不織布を得た。得られたア  
10 クリル耐炎繊維不織布の目付は、 $142 \text{ g/m}^2$  であった。

得られたアクリル耐炎繊維不織布を、温度  $230^\circ\text{C}$ 、面圧  $1.5 \text{ MPa}$ （実施例 2 1）、 $2.5 \text{ MPa}$ （実施例 2 2）、加圧時間 5 分で、厚さ方向に加圧した。得られた不織布を、真空中で、最高温度  $1,950^\circ\text{C}$  で炭化させて炭素繊維不織布を得た。表 2 に、製造さ  
15 れた炭素繊維不織布の特性値（目付、厚さ、密度、最大破壊半径、表面粗さ  $R_a$ 、圧縮による厚み変化、引張強さ、空気透過時の差圧、電気抵抗、燃料電池電圧）が示される。

実施例 2 3 および 2 4 :

比較例 6 のアクリル耐炎繊維不織布を、温度  $230^\circ\text{C}$ 、面圧  $4.9 \text{ MPa}$ （実施例 2 3）、 $9.8 \text{ MPa}$ （実施例 2 4）、加圧時間 5  
20 分で、厚さ方向に加圧した。得られた不織布を、真空中で、最高温度  $1,950^\circ\text{C}$  で炭化させて炭素繊維不織布を得た。表 2 に、製造された炭素繊維不織布の特性値（目付、厚さ、密度、最大破壊半径、表面粗さ  $R_a$ 、圧縮による厚み変化、引張強さ、空気透過時の差圧、  
25 電気抵抗、燃料電池電圧）が示される。

比較例 1 5 :

比較例 6 のアクリル耐炎繊維不織布を、温度 230℃、面圧 19.6 MPa、加圧時間 5 分で、厚さ方向に加圧した。得られた不織布を、真空中で、最高温度 1,950℃で炭化させて炭素繊維不織布を得た。表 2 に、製造された炭素繊維不織布の特性値（目付、厚さ、  
5 密度、最大破壊半径、表面粗さ  $R_a$ 、圧縮による厚み変化、引張強さ、空気透過時の差圧、電気抵抗、燃料電池電圧）が示される。

実施例 25 および 26：

比重 1.41 g/cm<sup>3</sup> のアクリル耐炎繊維を、捲縮処理し、その後、繊維長 51 mm にカットし、アクリル耐炎繊維の短繊維を得  
10 た。得られたアクリル耐炎繊維の短繊維をカード加工し、その後、水流交絡処理を行い、アクリル耐炎繊維不織布を得た。得られたアクリル耐炎繊維不織布の目付は、130 g/m<sup>2</sup> であった。

得られたアクリル耐炎繊維不織布を、速度 2 m/分で、ロールプレスに通し、温度 200℃、線圧 50 kgf/cm で、厚さ方向に  
15 加圧した。ロールプレスされた不織布を、更に、温度 230℃、面圧 0.39 MPa（実施例 25）、4.9 MPa（実施例 26）、加圧時間 5 分で、厚さ方向に加圧した。

加圧して得られたアクリル耐炎繊維不織布を、真空中で、最高温度 1,950℃で炭化させて炭素繊維不織布を得た。表 2 に、製造  
20 された炭素繊維不織布の特性値（目付、厚さ、密度、最大破壊半径、表面粗さ  $R_a$ 、圧縮による厚み変化、引張強さ、空気透過時の差圧、電気抵抗、燃料電池電圧）が示される。

実施例 27 乃至 30：

実施例 18、23、24 および 25 の炭素繊維不織布のそれぞれ  
25 を、PTFE ディスパーションに浸漬後、引き上げて乾燥して、PTFE の付着量が 20 重量% の炭素繊維不織布を得た。得られた炭



素繊維不織布のそれぞれを、温度 380℃で熱処理した。熱処理した不織布のそれぞれを、温度 200℃、面圧 3 MPa で加熱加圧し、加圧したまま室温まで冷却した後、プレス装置から取り出して、炭素繊維不織布を得た。表 2 に、製造された炭素繊維不織布の特性値  
5 (目付、厚さ、密度、最大破壊半径、表面粗さ R<sub>a</sub>、圧縮による厚み変化、引張強さ、空気透過時の差圧、電気抵抗、燃料電池電圧) が示される。

実施例 31 :

実施例 25 の炭素繊維不織布を、PTFE ディスパーションに浸漬後、引き上げて乾燥して、PTFE の付着量が 20 重量% の炭素繊維不織布を得た。得られた不織布上に、カーボンブラックと PTFE の混合物を塗布し、温度 380℃で熱処理して、カーボン層付き不織布を作成した。カーボンブラックと PTFE 混合物の付着量は約 2 mg / cm<sup>2</sup> であり、付着した混合物中のカーボンブラック  
15 と PTFE の重量比は 8 : 2 であった。

この炭素繊維不織布を、温度 200℃、面圧 3 MPa で、加熱加圧し、加圧したまま室温まで冷却した後、プレス装置から取り出して、炭素繊維と撥水性物質と炭素質微粒子からなる炭素繊維不織布を得た。表 2 に、製造された炭素繊維不織布の特性値(目付、厚さ、  
20 密度、最大破壊半径、表面粗さ R<sub>a</sub>、圧縮による厚み変化、引張強さ、空気透過時の差圧、電気抵抗、燃料電池電圧) が示される。

表 2 において燃料電池電圧の数値が示されている実施例 10 乃至 12、14、18 および 21 乃至 25、ならびに、比較例 7、8 および 15 について、電極への反応ガス供給や電解質膜の乾燥に関連  
25 する物性(目付、厚さ、密度、細孔径分布ピーク径、空気透過時の差圧、および、燃料電池電圧) が表 3 に示される。また、実施例 2

3、24、28および29、ならびに、比較例12について、得られた炭素繊維不織布の縦方向（長尺方向）および横方向（幅方向）の曲げ弾性率が、表4に示される。

表1から、本発明のアクリル耐炎繊維不織布は、厚さが薄く、高密度で、圧縮による厚み変化が小さいことが分かる。また、アクリル耐炎繊維不織布を、温度150℃以上で加圧することで、アクリル耐炎繊維不織布の高密度化が達成できることが分かる。

表2から、本発明の炭素繊維不織布は、厚さが薄く、密度が高い不織布で、電極拡散層用途に好適であることが分かる。好適とする理由は、最大破壊半径が小さく、引張強さが強いため、撥水処理等の高次加工に耐え得るからである。また、表面粗さが小さいため、触媒の均一な塗布が可能であり、電解質膜を貫通しての短絡を起こし難いからである。更に、圧縮による厚み変化が小さいので、燃料電池サイズのバラツキや変化を起こし難く、ガス流路の閉塞も起こし難いからである。空気透過時の差圧も良好な範囲にあるからである。その結果として、高い燃料電池電圧が得られているからである。

表3から、本発明の炭素繊維不織布物性と燃料電池電圧の関係について、次のことが分かる。密度が低過ぎる場合、高すぎる場合、燃料電池電圧が低下する。厚さが薄すぎる場合、高すぎる場合にも燃料電池電圧が低下する。比較例7の様に、密度が良好であっても、目付、厚さならびに差圧が低すぎることで、燃料電池電圧が低くなっている。差圧についても、低すぎる場合、高すぎる場合に、燃料電池電圧の大幅低下が見られる。差圧に差がない場合にも、目付、厚さならびに密度によって、燃料電池電圧に差が出る。

低目付、低密度、厚さが薄い、差圧が小さい場合の電圧低下は、電解質膜の乾燥をもたらす。高密度、差圧が大きい場合の電圧低下

は、水素、酸素の電極触媒層への供給不足や、電極拡散層での水詰まりに起因して生じていると考えられる。細孔径分布のピーク径の小さな値は、薄くて緻密な炭素繊維不織布によってもたらされ、細孔径分布のピーク径が小さいことにより、電解質膜の乾燥防止効果が得られる。

表 4 から、本発明の炭素繊維不織布は緻密であるため、曲げ弾性率の値が大きいことが分かる。特に、撥水性物質である P T F E を付着した炭素繊維不織布でその効果は顕著である。このような本発明の炭素繊維不織布を用いて電極拡散層を形成することにより、セパレータのガス流路狭窄を防止する高い効果が得られる。

表 1

	プレス条件			目 付 (g/m <sup>2</sup> )	厚 さ (mm)	密 度 (g/cm <sup>3</sup> )	圧縮に よる厚 み変化 (mm)
	温度 (°C)	線圧 (kgf/cm)	面圧 (MPa)				
実施例 1	200	50		102	0.18	0.57	0.04
実施例 2	200	50		127	0.23	0.55	0.05
実施例 3	200	50		170	0.30	0.57	0.07
実施例 4	150	50		138	0.29	0.48	0.08
実施例 5	200	50		139	0.25	0.56	0.06
実施例 6	200	100		137	0.23	0.60	0.06
実施例 7	200	150		137	0.18	0.76	0.04
実施例 8	230		4.9	120	0.23	0.52	0.03
実施例 9	230		9.8	119	0.19	0.63	0.02
比較例 1	200	50		60	0.11	0.54	0.03
比較例 2	なし			139	0.55	0.25	0.25
比較例 3	60	50		140	0.45	0.31	0.16
比較例 4	100	50		138	0.35	0.39	0.11
比較例 5	125	50		139	0.33	0.42	0.10
比較例 6	なし			121	0.48	0.25	0.22

表 2

	目 付 (g/m <sup>2</sup> )	厚 さ (mm)	密 度 (g/cm <sup>3</sup> )	最大破壊 半径 (mm)	表面粗さ R <sub>a</sub> (μm)
実施例 1 0	60	0.13	0.48	< 10	20
実施例 1 1	73	0.16	0.46	< 10	24
実施例 1 2	101	0.21	0.47	< 10	27
実施例 1 3	80	0.23	0.35	< 10	24
実施例 1 4	78	0.17	0.51	< 10	20
実施例 1 5	78	0.16	0.49	< 10	17
実施例 1 6	76	0.13	0.58	< 10	14
実施例 1 7	77	0.22	0.34	< 10	23
実施例 1 8	73	0.21	0.35	< 10	23
実施例 1 9	77	0.17	0.46	< 10	21
実施例 2 0	76	0.13	0.61	< 10	15
実施例 2 1	90	0.20	0.45	< 10	12
実施例 2 2	90	0.18	0.50	< 10	10
実施例 2 3	80	0.16	0.50	< 10	11
実施例 2 4	78	0.13	0.60	< 10	8
実施例 2 5	78	0.16	0.49	< 10	11
実施例 2 6	77	0.13	0.59	< 10	8
実施例 2 7	91	0.19	0.48	< 10	12
実施例 2 8	96	0.17	0.56	< 10	--
実施例 2 9	98	0.12	0.82	< 10	--
実施例 3 0	98	0.17	0.58	< 10	8
実施例 3 1	118	0.21	--	< 10	--

表 2 (続き)

	圧縮による 厚み変化 (mm)	引張強さ (kgf/cm)	空気透過 時の差圧 (mmAq)	電気抵抗 (mΩ cm <sup>2</sup> )	燃料電池電圧 (V)
実施例 1 0	0.06	0.26	1.8	8	0.39
実施例 1 1	0.08	0.33	2.2	9	0.43
実施例 1 2	0.09	0.37	3.3	12	0.41
実施例 1 3	0.10	0.52	--	--	--
実施例 1 4	0.06	0.60	2.3	--	0.44
実施例 1 5	0.06	0.35	--	--	--
実施例 1 6	0.05	0.20	--	--	--
実施例 1 7	0.08	0.43	1.9	10	--
実施例 1 8	0.08	0.43	1.8	9	0.44
実施例 1 9	0.06	0.35	2.7	7	--
実施例 2 0	0.04	0.62	6.6	6	--
実施例 2 1	0.04	--	3.9	6	0.47
実施例 2 2	0.02	--	4.5	5	0.49
実施例 2 3	0.03	0.77	3.6	6	0.47
実施例 2 4	0.02	1.01	6.1	5	0.47
実施例 2 5	0.03	0.77	4.5	7	0.47
実施例 2 6	0.02	0.80	5.2	5	--
実施例 2 7	0.07	0.88	--	15	0.44
実施例 2 8	0.03	--	--	--	0.47
実施例 2 9	0.01	--	--	--	0.47
実施例 3 0	0.03	3.00	--	--	0.47
実施例 3 1	0.03	--	--	--	0.47

表 2 (続き)

	目 付 (g/m <sup>2</sup> )	厚 さ (mm)	密 度 (g/cm <sup>3</sup> )	最大破壊 半径 (mm)	表面粗さ R <sub>a</sub> (μm)
比較例 7	38	0.09	0.41	< 10	20
比較例 8	81	0.50	0.16	< 10	42
比較例 9	81	0.41	0.20	< 10	35
比較例 10	80	0.32	0.25	< 10	30
比較例 11	79	0.29	0.27	< 10	28
比較例 12	74	0.42	0.18	< 10	35
比較例 13	73	0.27	0.27	< 10	28
比較例 14	82	0.11	0.75	< 10	14
比較例 15	74	0.10	0.72	< 10	8

表 2 (続き)

	圧縮による 厚み変化 (mm)	引張強さ (kgf/cm)	空気透過 時の差圧 (mmAq)	電気抵抗 (mΩ cm <sup>2</sup> )	燃料電池電圧 (V)
比較例 7	0.04	0.10	0.8	8	0.31
比較例 8	0.29	0.63	1.5	--	0.22
比較例 9	0.19	0.50	--	--	--
比較例 10	0.13	--	--	--	--
比較例 11	0.12	--	--	--	--
比較例 12	0.19	0.50	1.2	12	--
比較例 13	0.10	0.53	1.6	11	--
比較例 14	0.04	0.59	12.0	6	--
比較例 15	0.01	1.23	10.3	5	0.24

表 3

	目 付 (g/m <sup>2</sup> )	厚 さ (mm)	密 度 (g/cm <sup>3</sup> )	細孔径 分布ピーク径 (μm)	空気透過時の 差圧 (mmAq)	燃料電池電圧 (V)
実施例 1 0	60	0.13	0.48	--	1.8	0.39
実施例 1 1	73	0.16	0.46	--	2.2	0.43
実施例 1 2	101	0.21	0.47	--	3.3	0.41
実施例 1 4	78	0.17	0.51	--	2.3	0.44
実施例 1 8	73	0.21	0.35	36	1.8	0.44
実施例 2 1	90	0.20	0.45	--	3.9	0.47
実施例 2 2	90	0.18	0.50	--	4.5	0.49
実施例 2 3	80	0.16	0.50	29	3.6	0.47
実施例 2 4	78	0.13	0.60	--	6.1	0.47
実施例 2 5	78	0.16	0.49	--	4.5	0.47
比較例 7	38	0.09	0.41	--	0.8	0.31
比較例 8	81	0.50	0.16	100	1.5	0.22
比較例 1 5	74	0.10	0.72	27	10.3	0.24



表 4

	曲げ弾性率 (GPa)	
	縦方向 (長尺方向)	横方向 (幅方向)
実施例 2 3	0.4	0.06
実施例 2 4	1.2	0.12
実施例 2 8	1.3	0.60
実施例 2 9	3.9	1.70
比較例 1 2	値が低いため 測定できない	値が低いため 測定できない

## 産業上の利用可能性

- 5 本発明のアクリル耐炎繊維不織布は、薄くて、緻密であり、防炎性、断熱性およびコンパクト性を兼ね備えている。

本発明の炭素繊維不織布は、薄くて、緻密であり、燃料電池の電極拡散層として、最適な、厚さ、密度、気体透過性、細孔径を有している。本発明の炭素繊維不織布は、本発明のアクリル耐炎繊維不織布を炭化処理することにより、好ましく製造される。

10

本発明の炭素繊維不織布は、曲げ弾性率が高く、圧縮による変形が小さく、表面粗さが小さく、フレキシビリティが大きく、引張強さも大きいので、電極拡散層の形成材料として好適である。本発明の炭素繊維不織布を電極拡散層に用いた電池は、高い電池特性を示す。

## 請 求 の 範 囲

1. アクリル耐炎繊維からなる不織布であって、目付が70乃至  
190 g/m<sup>2</sup>、厚さが0.1乃至0.3 mm、密度が0.35乃  
5 至0.8 g/cm<sup>3</sup>であることを特徴とするアクリル耐炎繊維不織  
布。
2. 面圧0.15 MPa時と面圧1.0 MPa時の厚みの差であ  
る圧縮による厚み変化が0.15 mm以下であることを特徴とする  
10 請求の範囲第1項に記載のアクリル耐炎繊維不織布。
3. アクリル耐炎繊維が不織布の厚み方向にも配向していること  
を特徴とする請求の範囲第1項に記載のアクリル耐炎繊維不織布。
- 15 4. 実質的にアクリル耐炎繊維のみからなることを特徴とする請  
求の範囲第1項に記載のアクリル耐炎繊維不織布。
5. 炭素繊維からなる不織布であって、目付が50乃至150 g  
/m<sup>2</sup>、厚さが0.1乃至0.25 mm、密度が0.3乃至0.7  
20 g/cm<sup>3</sup>、表面粗さR<sub>a</sub>が30 μm以下、引張強さが0.2 kg  
f/cm以上、最大破壊半径が20 mm以下であることを特徴とす  
る炭素繊維不織布。
6. 実質的に炭素繊維のみからなることを特徴とする請求の範囲  
25 第5項に記載の炭素繊維不織布。

7. 実質的に炭素繊維のみからなる不織布であって、目付が50乃至150 g/m<sup>2</sup>、厚さが0.1乃至0.25 mm、密度が0.3乃至0.7 g/cm<sup>3</sup>、表面粗さR<sub>a</sub>が30 μm以下、細孔径分布のピーク径が10乃至60 μm、引張強さが0.2 kgf/cm<sup>6</sup>以上であることを特徴とする炭素繊維不織布。

8. 面圧0.15 MPaと1.0 MPa時の厚みの差である圧縮による厚み変化が0.15 mm以下であることを特徴とする請求の範囲第5あるいは7項に記載の炭素繊維不織布。

10

9. 曲げ弾性率が0.1 GPa以上であることを特徴とする請求の範囲第5あるいは7項に記載の炭素繊維不織布。

10. 不織布の厚さ方向に14 cm/secの空気を透過させたときの差圧が1乃至10 mmAqであることを特徴とする請求の範囲第5あるいは7項に記載の炭素繊維不織布。

15

11. 厚さ方向の電気抵抗が15 mΩ・cm<sup>2</sup>以下であることを特徴とする請求の範囲第5あるいは7項に記載の炭素繊維不織布。

20

12. 目付が60乃至110 g/m<sup>2</sup>、厚さが0.13乃至0.22 mm、密度が0.4乃至0.7 g/cm<sup>3</sup>、最大破壊半径が20 mm以下、表面粗さR<sub>a</sub>が20 μm以下、面圧0.15 MPaと1.0 MPa時の厚み差である圧縮による厚み変化が0.1 mm<sup>25</sup>以下、引張強さが0.5 kgf/cm以上、曲げ弾性率が0.1 GPa以上、細孔径分布のピーク径が15乃至50 μm、厚さ方向の

電気抵抗が  $15 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  以下、不織布の厚さ方向に  $14 \text{ cm/s}$  の空気を透過させた時の差圧が 2 乃至  $7 \text{ mmHg}$  であることを特徴とする炭素繊維不織布。

5 13. カーボンブラックを表面および/または内部に含むことを特徴とする請求の範囲第 5 あるいは 12 項に記載の炭素繊維不織布。

14. 撥水性の物質を含むことを特徴とする請求の範囲第 5 あるいは 12 項に記載の炭素繊維不織布。

10

15. 炭素繊維と撥水性の物質からなる不織布であって、目付が 60 乃至  $180 \text{ g/m}^2$ 、厚さが 0.1 乃至 0.25 mm、密度が 0.35 乃至  $0.9 \text{ g/cm}^3$ 、表面粗さ  $R_a$  が  $25 \mu\text{m}$  以下、最大破壊半径が 20 mm 以下、曲げ弾性率が 0.5 GPa 以上である

15 ことを特徴とする炭素繊維不織布。

16. 面圧 0.15 MPa と 1.0 MPa 時の厚み差である圧縮による厚み変化が 0.15 mm 以下であることを特徴とする請求の範囲第 15 項に記載の炭素繊維不織布。

20

17. 引張強さが  $0.7 \text{ kgf/cm}$  以上であることを特徴とする請求の範囲第 15 項に記載の炭素繊維不織布。

18. 不織布の厚さ方向に  $14 \text{ cm/s}$  の空気を透過させた  
25 時の差圧が 2 乃至  $12 \text{ mmHg}$  であることを特徴とする請求の範囲第 15 項に記載の炭素繊維不織布。

19. 炭素繊維と撥水性の物質からなる不織布であって、目付が  
70乃至130 g/m<sup>2</sup>、厚さが0.13乃至0.22 mm、密度  
が0.45乃至0.7 g/cm<sup>3</sup>、表面粗さR<sub>a</sub>が15 μm以下、  
5 最大破壊半径が20 mm以下、面圧0.15 MPaと1.0 MPa  
時の厚み差である圧縮による厚み変化が0.1 mm以下、引張強さ  
が1.0 kgf/cm以上、曲げ弾性率が1.0 GPa以上、不織  
布の厚さ方向に14 cm/secの空気を透過させたときの差圧が  
2乃至8 mmAqであることを特徴とする炭素繊維不織布。

10

20. 実質的に炭素繊維と撥水性の物質のみからなることを特徴  
とする請求の範囲第15あるいは19項に記載の炭素繊維不織布。

21. 炭素繊維と炭素微粒子と撥水性の物質からなる不織布であ  
15 って、炭素微粒子が不織布の片面に偏在しており、目付が70乃至  
200 g/m<sup>2</sup>、厚さが0.12乃至0.27 mm、表面粗さR<sub>a</sub>  
が15 μm以下、面圧0.15 MPaと1.0 MPa時の厚み差で  
ある圧縮による厚み変化が0.15 mm以下、引張強さが0.7 k  
gf/cm以上であることを特徴とする炭素繊維不織布。

20

22. 炭素繊維が不織布の厚み方向にも配向していることを特徴  
とする請求の範囲第5、7、12、15、19および21項のい  
ずれかに記載の炭素繊維不織布。

23. 請求の範囲第5、7、12、15、19および21項のい  
25 ずれかに記載の炭素繊維不織布を用いた電極。

24. 請求の範囲第5、7、12、15、19および21項のいずれかに記載の炭素繊維不織布を用いた電極拡散層。

5 25. 請求の範囲第24項に記載の電極拡散層と、触媒層と高分子電解質膜を層状に配置してなる燃料電池用ユニット。

26. 請求の範囲第24項に記載の電極拡散層を有する燃料電池。

10 27. 請求の範囲第1項に記載のアクリル耐炎繊維不織布の製造方法であって、アクリル耐炎繊維を用いて不織布を得た後、連続プレスによって140℃以上の温度、線圧5乃至200kgf/cmで厚さ方向に加圧する工程を含むことを特徴とするアクリル耐炎繊維不織布の製造方法。

15

28. 請求の範囲第5、7、12、15、19および21項のいずれかに記載の炭素繊維不織布の製造方法であって、アクリル耐炎繊維を用いて不織布を得た後、140℃以上の温度、線圧5乃至200kgf/cmで厚さ方向に加圧する工程とアクリル耐炎繊維不  
20 織布を炭化する工程を含むことを特徴とする炭素繊維不織布の製造方法。

29. 請求の範囲第1項に記載のアクリル耐炎繊維不織布の製造方法であって、アクリル耐炎繊維を用いて不織布を得た後、連続的  
25 な方法で140乃至300℃、0.5乃至40MPaで30秒以上加圧する工程を含むことを特徴とするアクリル耐炎繊維不織布の製

造方法。

30. 請求の範囲第5、7、12、15、19および21項のいずれかに記載の炭素繊維不織布の製造方法であって、アクリル耐炎  
5 繊維を用いて不織布を得た後、連続的な方法で140乃至300℃、  
0.5乃至40MPaで30秒以上加圧する工程とアクリル耐炎繊維不織布を炭化する工程を含むことを特徴とする炭素繊維不織布の製造方法。

10 31. 請求の範囲第1項に記載のアクリル耐炎繊維不織布の製造方法であって、アクリル耐炎繊維を用いて不織布を得た後、連続的な方法で140℃以上の温度、線圧5乃至200kgf/cmで厚さ方向に加圧する工程と連続的な方法で140乃至300℃、面圧  
0.05乃至40MPaで10秒以上加圧する工程を含むことを特  
15 徴とするアクリル耐炎繊維不織布の製造方法。

32. 請求の範囲第5、7、12、15、19および21項のいずれかに記載の炭素繊維不織布の製造方法であって、アクリル耐炎  
繊維を用いて不織布を得た後、連続的な方法で140℃以上の温度、  
20 線圧5乃至200kgf/cmで厚さ方向に加圧する工程と連続的な方法で140乃至300℃、面圧0.05乃至40MPaで10  
秒以上加圧する工程とアクリル耐炎繊維不織布を炭化する工程を含むことを特徴とする炭素繊維不織布の製造方法。

25 33. 請求の範囲第29あるいは31項に記載のアクリル耐炎繊維不織布の製造方法であって、連続的な方法での面圧による加圧が、

間欠的な材料搬送と平板プレスを組み合わせた方法によってなされることを特徴とするアクリル耐炎繊維不織布の製造方法。

34. 請求の範囲第30あるいは32項に記載の炭素繊維不織布  
5 の製造方法であって、連続的な方法での面圧による加圧が、間欠的な材料搬送と平板プレスを組み合わせた方法によってなされることを特徴とする炭素繊維不織布の製造方法。



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12231

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> D04H1/42, H01M4/96, 4/88

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> D04H1/00-18/00, H01M4/96, 4/88

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPIL

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP 2003-239163 A (Toho Tenakkusu Kabushiki Kaisha), 27 August, 2003 (27.08.03), Claims; examples (Family: none)	1-12
X	WO 02/42534 A1 (Toho Tenakkusu Kabushiki Kaisha), 30 May, 2002 (30.05.02), Claims; examples & EP 1273685 A1	1-12, 23, 27, 28
Y		13-22, 24-26, 29-34
X	JP 2002-194650 A (Toho Tenakkusu Kabushiki Kaisha), 10 July, 2002 (10.07.02), Claims; examples (Family: none)	1-12, 23, 27, 28
Y		13-22, 24-26, 29-34

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
22 December, 2003 (22.12.03)Date of mailing of the international search report  
20 January, 2004 (20.01.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12231

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1139471 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.), 04 October, 2001 (04.10.01), Claims; examples & WO 01/22509 A1	13-22, 24-26, 29-34
Y	JP 2000-70631 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 07 March, 2000 (07.03.00), Par. Nos. [0060], [0061]; examples; Fig. 5 (Family: none)	29-34
A	JP 2002-266217 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 18 September, 2002 (18.09.02), Full text (Family: none)	1-34
A	EP 1063716 A2 (JOHNSON MATTHEY PLC.), 27 December, 2000 (27.12.00), Full text & JP 2001-32163 A	1-34

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. D04H1/42, H01M4/96, 4/88

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. D04H1/00-18/00, H01M4/96, 4/88

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPIL

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX	JP 2003-239163 A (東邦テナックス株式会社) 2003.08.27, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-12
X	WO 02/42534 A1 (東邦テナックス株式会社) 2002.05.30, 特許請求の範囲、実施例 & EP 1273685 A1	1-12, 23, 27, 28
Y		13-22, 24-26, 29-34

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.12.03

国際調査報告の発送日

20.1.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

平井 裕彰

印

4S

3340

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-194650 A (東邦テナックス株式会 社)	1-12, 23, 27, 28
Y	2002.07.10, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリ ーなし)	13-22, 24-26, 29-34
Y	EP 1139471 A1 (TORAY INDUSTRI ES, INC.)	13-22, 24-26, 29-34
	2001.10.04, 特許請求の範囲, 実施例 & WO 01/22509 A1	
Y	JP 2000-70631 A (大阪瓦斯株式会社)	29-34
	2000.03.07, 0060, 0061, 実施例, 第5図 (ファミリーなし)	
A	JP 2002-266217 A (三菱レイヨン株式会社)	1-34
	2002.09.18, 全文 (ファミリーなし)	
A	EP 1063716 A2 (JOHNSON MATTHE Y PUBLIC LIMITED COMPANY)	1-34
	2000.12.27, 全文 & JP 2001-3216 3 A	